

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

Cattura della CO₂ attraverso materiali solidi adsorbenti



Relatore

prof. Marco Piumetti

Candidato

Oscar Andrea Violato

Marzo 2021

Indice

1.	Introduzione	1
2.	Produzione e rimozione della CO ₂	3
2.1	Emissioni di CO ₂ ed effetto serra	4
2.2	Strategie di cattura della CO ₂	5
2.3	Separazione della CO ₂	7
2.4	Possibilità di impiego della CO ₂	8
2.5	Materiali innovativi ed ecosostenibili per la cattura della CO ₂	9
3.	Zeoliti.....	11
3.1	Zeoliti naturali	11
3.1.1	Clinoptilolite	11
3.2	Zeoliti sintetiche	13
3.2.1	Zeoliti LTA	14
3.2.2	Zeolite 13X	16
3.3	Proprietà chimico-fisiche.....	17
3.4	Applicazioni.....	19
3.4.1	Scambio ionico.....	19
3.4.2	Adsorbimento.....	19
3.4.3	Idratazione e disidratazione	20
3.4.4	Proprietà catalitiche	20
4.	Idrotalciti.....	21
4.1	Proprietà chimico-fisiche.....	22
4.1.1	Proprietà basiche	22
4.1.2	Formazione di piccoli cristalliti metallici termicamente stabili.....	23
4.1.3	Effetto memoria	24
4.2	Applicazioni.....	25
4.2.1	Applicazioni farmaceutiche	25
4.2.2	Scambio ionico e adsorbimento	26
5.	Adsorbimento della CO ₂	27
5.1	Fattori che influenzano l'adsorbimento della CO ₂ nelle zeoliti	27
5.1.1	Presenza dei cationi extra-strutturali.....	27
5.1.2	Dimensione dei pori	28
5.1.3	Presenza di acqua.....	28
5.1.4	Caratteristiche della molecola di CO ₂	28
5.1.5	Pressione e temperatura	30

5.2	Fattori che influenzano l'adsorbimento della CO ₂ nelle idrotalciti	30
5.2.1	Presenza di impurità ed acqua.....	31
5.2.2	Pretrattamento termico.....	31
5.2.3	Composizione chimica.....	32
5.2.4	Metodo di sintesi.....	32
5.3	Rigenerazione dei materiali	33
5.3.1	Rigenerazione delle zeoliti.....	33
5.3.2	Rigenerazione delle idrotalciti	34
6.	Test di adsorbimento della CO ₂	35
6.1	Caratterizzazione dei materiali	35
6.1.1	Fisisorbimento di N ₂ a -196 °C.....	35
6.1.2	Analisi XRD.....	38
6.2	Prove di adsorbimento	39
6.2.1	Prove di adsorbimento con clinoptilolite	40
6.2.2	Prove di adsorbimento con zeoliti e idrotalciti	44
7.	Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile	87
8.	Conclusioni	89
9.	Lista dei simboli.....	91
10.	Riferimenti bibliografici	93
11.	Ringraziamenti	111

1. Introduzione

Come è noto, la CO₂ rappresenta il gas serra maggiormente presente in atmosfera a causa dell'ingente quantitativo di emissioni che sono per la maggior parte riconducibili alle attività industriali, del trasporto e della produzione energetica svolte dall'uomo. L'accumulo di tale gas ha provocato, e continua a causare, un ingente e preoccupante incremento della temperatura media globale e, di conseguenza, numerosi cambiamenti climatici che stanno sconvolgendo il nostro pianeta. Considerando questo allarmante scenario risulta di fondamentale importanza trovare delle strategie che si possano applicare ai molti settori che producono abbondanti emissioni di anidride carbonica con l'obiettivo di riuscire ad abbassare i livelli in atmosfera di tale gas. Per conseguire tale obiettivo nel presente lavoro di tesi magistrale sono stati proposti alcuni materiali innovativi per la cattura dell'anidride carbonica che possano risultare più ecosostenibili rispetto a quelli attualmente in uso.

In questa tesi, sono state esposte le principali strategie di processo per la rimozione dell'anidride carbonica con una particolare attenzione al processo di cattura post-combustione. Nel secondo capitolo sono state esposte le principali caratteristiche dei processi di rimozione della CO₂ eseguiti attraverso assorbimento ed adsorbimento, riportando anche le condizioni operative in cui questi esibiscono capacità di cattura e i materiali che vengono coinvolti in ciascuna tipologia di separazione, così da poterne individuare l'efficacia in una determinata condizione di impiego. Sono state elencate anche le condizioni operative tipiche degli impianti stazionari e non stazionari e sono stati presentati alcuni materiali selezionati che possono essere impiegati a queste condizioni ottenendo buoni risultati di cattura dell'anidride carbonica.

In questo lavoro di tesi è stato deciso di studiare due tipologie di materiali solidi porosi che possiedono spiccate capacità di cattura nei confronti dell'anidride carbonica. I materiali che sono stati studiati sono le zeoliti e le idrotalciti. Nel capitolo tre e quattro sono state analizzate rispettivamente le zeoliti, naturali e sintetiche, e le idrotalciti, anch'esse di origine naturale o sintetica. Sono stati riportati cenni storici riguardanti le prime scoperte e le prime sintesi di tali materiali. È stata realizzata un'analisi delle loro proprietà e delle loro caratteristiche basate sulla loro particolare composizione e sulla loro struttura che le differenziano in un gran numero di differenti categorie. Inoltre, Sono stati esposti gli ambiti in cui queste trovano largo impiego e dove queste potrebbero essere utilizzate in modo efficiente (Bhatta *et al.*, 2015; Bogdanov *et al.*, 2009; Mumpton, 2019; Schobert, 2010).

Nel capitolo cinque, è stato esposto il tema principale trattato in questo lavoro di tesi magistrale: l'adsorbimento dell'anidride carbonica su zeoliti e idrotalciti. A tale proposito, sono stati descritti i principali fattori che influenzano il processo di adsorbimento dell'anidride carbonica e sono stati riportati numerosi studi presenti in letteratura che si riferiscono a test di adsorbimento in cui sono stati impiegati i materiali studiati in questo lavoro. In seguito, è stata considerata la capacità di rigenerazione di questi materiali e il loro possibile impiego in applicazioni cicliche di adsorbimento-desorbimento e sono stati riportati gli studi in cui sono state eseguite prove di adsorbimento consecutive, considerando le caratteristiche che influenzano questa capacità dei materiali.

In questo lavoro di tesi è stato deciso di testare con delle prove di adsorbimento della CO₂ alcune diverse tipologie di materiali. I materiali scelti in questo studio sono: la clinoptilolite, una zeolite di origine naturale e due campioni di questo materiale scambiato rispettivamente con sodio e calcio; due zeoliti sintetiche di tipo LTA (linde type A), la Na-LTA e la Ca-LTA; la zeolite sintetica 13X; due idrotalciti sintetiche di tipo Mg-Al con rapporto Mg/al di 3:1. Nel capitolo sei sono stati caratterizzati tutti questi materiali con una prova di fisisorbimento di azoto a -196 °C, per effettuare il calcolo dell'area superficiale e per un'analisi delle porosità dei

vari materiali. In seguito, sono state effettuate numerose prove di adsorbimento con i vari materiali. Sono stati creati dei campioni di diversa granulometria media per ogni materiale al fine di indagare in che modo la granulometria influenzi la capacità di adsorbimento. Inoltre, le prove sono state effettuate a differenti temperature, più o meno elevate, per capire in che modo l'incremento di quest'ultima influenzi il processo di adsorbimento e per individuare il comportamento dei diversi materiali alle varie temperature. Infine, sono stati effettuati dei test consecutivi impiegando lo stesso campione e sono state confrontate le quantità adsorbite dai diversi materiali con l'obiettivo di verificare la loro capacità di rigenerazione e la possibilità di impiegarli in processi di adsorbimento-desorbimento ciclici (Bhatta *et al.*, 2015; Hauchhum and Mahanta, 2014; Lee *et al.*, 2012; Siriwardane *et al.*, 2005).

Al termine di questo lavoro di tesi è stata intrapresa una riflessione sulle tematiche con cui questo studio possa essere associato al programma dell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, scritto dalle Nazioni Unite nel 2015 (United Nations, 2015). In particolare, nel capitolo sette, sono stati presi in considerazione alcuni degli obiettivi fondamentali che fanno parte del programma dell'Agenda 2030 ed è stato mostrato il modo in cui i materiali studiati in questo lavoro di tesi potrebbero rappresentare un ottimo mezzo per il raggiungimento di tali obiettivi.

2. Produzione e rimozione della CO₂

L'anidride carbonica viene anche definita con la formula CO₂. Viene classificata come un gas inodore ed incolore che si mostra molto stabile e abbastanza inerte in condizioni atmosferiche. Questo gas non è pericoloso, essendo non infiammabile né tossico, ma una sua concentrazione elevata in un ambiente può creare complicazioni alla respirazione di persone e animali. L'anidride carbonica è presente sul nostro pianeta in varie zone e in molteplici forme: è presente in forma gassosa nell'atmosfera; è presente sotto forma di carbonati, idro-carbonati, acidi carbonici e come gas disciolto nell'acqua nella zona definita idrosfera; è presente nella litosfera, sotto forma di carbonati di calcio (calcare), magnesio (dolomite) e altri metalli e come costituente di molti composti organici. Inoltre, riveste un ruolo fondamentale nel ciclo della vita di piante e animali. Infatti, attraverso la fotosintesi clorofilliana le piante assimilano la CO₂ presente in atmosfera convertendola in glucosio, indispensabile per il loro nutrimento, e rilasciano l'ossigeno, che verrà poi consumato da uomini e animali. (Topham *et al.*, 2014).

Esistono diverse fonti di anidride carbonica che possono essere ricondotte ad eventi naturali o alle attività umane (**Figura 2.1**). Tutti i problemi legati al riscaldamento globale e ai cambiamenti climatici possono essere attribuiti alle emissioni di CO₂ prodotte dall'uomo. Tali emissioni sono correlate all'enorme utilizzo di combustibili fossili impiegati in numerosi ambiti come la produzione energetica e il settore dell'autotrazione (Bains *et al.*, 2017; Duc, 2016; Gibbins and Chalmers, 2010; Zhang, *et al.*, 2018).

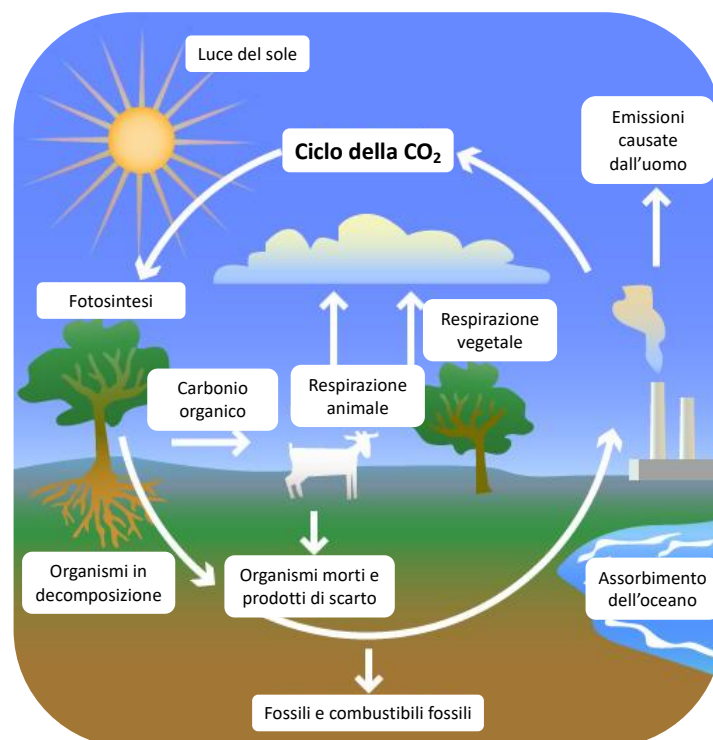


Figura 2.1 Rappresentazione grafica del ciclo del carbonio, immagine tratta da <https://www.mentedigitale.org/embed-ilst/> con modifiche.

2.1 Emissioni di CO₂ ed effetto serra

Come già detto in precedenza, con il procedere degli anni e un sempre più sviluppato e ampio settore industriale, il problema delle emissioni di CO₂ si è reso sempre più gravoso e le complicazioni climatiche legate ad esso hanno costretto i governi di molti Stati a prendere provvedimenti per cercare una soluzione.

L'anidride carbonica che viene prodotta ed emessa sulla terra si accumula rimanendo intrappolata nell'atmosfera. Questo accumulo ha creato nel tempo una sorta di barriera che ostacola la fuoriuscita dei raggi UV prodotti sul pianeta e al contempo favorisce l'ingresso di quelli provenienti dall'esterno, producendo un innalzamento della temperatura globale. Questo fenomeno climatico conseguente alle massive emissioni di anidride carbonica in atmosfera e comunemente noto come effetto serra (Schobert, 2013; Tuckett, 2019).

In **Figura 2.2** sono stati riportati i livelli di emissioni globali di CO₂ dall'anno 1750 sino all'anno 2020. Si può osservare un incremento notevole delle emissioni a partire dai primi anni '90 e queste sono continuate a crescere fino al 2019. Come mostrato dall'International Energy Agency (IEA), a livello globale la concentrazione media annuale di anidride carbonica dal 2017, è in costante aumento di 2.4 ppm (IEA, 2019). Per i primi tre mesi del 2020, a causa della recente crisi sanitaria globale dovuta al COVID-19, la IEA stima una riduzione della domanda energetica del 3.8% su scala globale, la quale, in termini di emissioni di CO₂, rappresenta una riduzione maggiore del 5%. L'origine di ciò è dovuta al crollo nella domanda energetica che ha riguardato in particolare le fonti a maggiore intensità di carbonio, come il carbone (-8%), del crollo dei prezzi del gas e di temperature invernali più miti. L'impatto sulle emissioni globali è stato causato in parte anche dalla minor richiesta di prodotti petroliferi (-5%) a causa delle forti restrizioni sulla mobilità (IEA, 2020).

Sempre l'IEA, in un resoconto sulle emissioni di CO₂ a livello globale, ha dichiarato che nel 2019 circa il 40% delle emissioni globali sono state causate dalla produzione delle centrali di generazione di energia elettrica e termica. Considerando la produzione di CO₂ di queste ultime, e unendole insieme a quelle dovute al settore degli autotrasporti, si raggiunge una quota di circa il 33% delle emissioni totali presenti in atmosfera. La restante quota di emissioni può essere ricollegata alla produzione degli impianti industriali e agli impianti domestici di riscaldamento e refrigerazione (IEA, 2019).

Andamento emissioni globali di CO₂

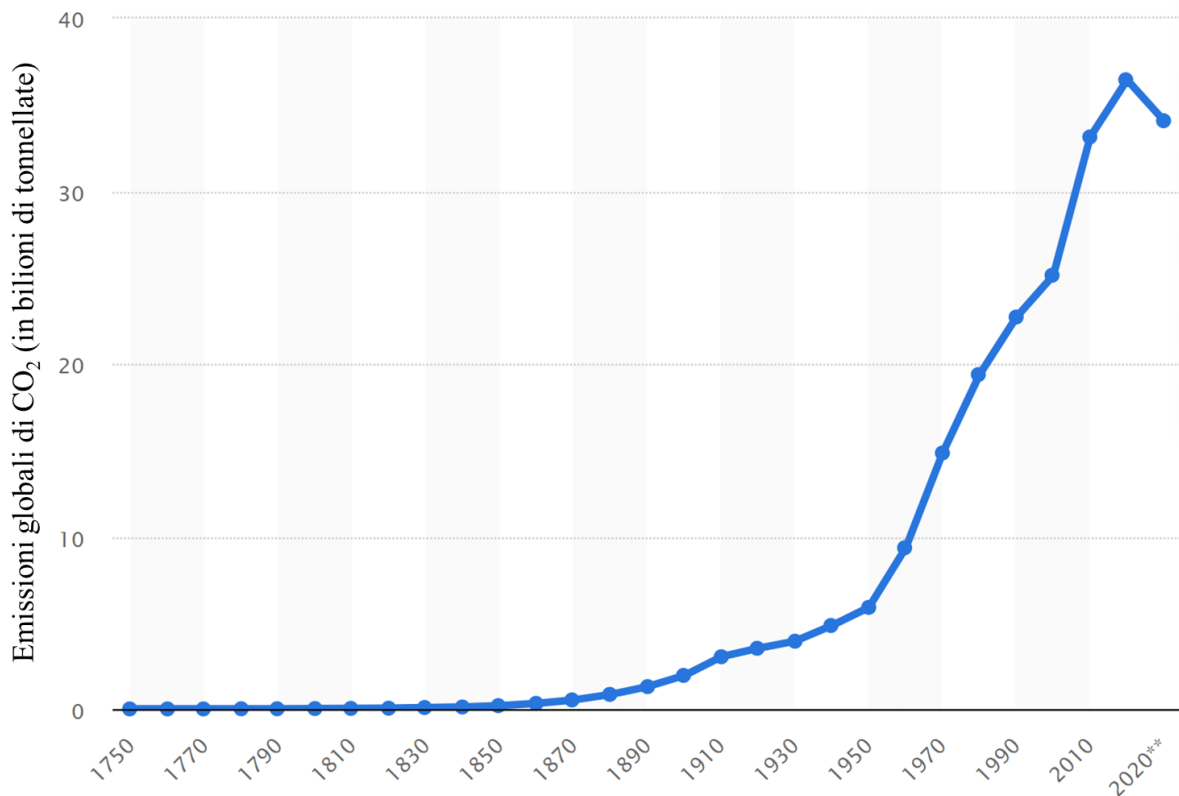


Figura 2.2 Andamento delle emissioni globali di CO₂ dall'anno 1750 fino all'anno 2020; ** il dato riferito all'anno 2020 è basato su una proiezione; il grafico è stato tratto, e modificato, da <https://www.statista.com/statistics/264699/worldwide-co2-emissions/>

2.2 Strategie di cattura della CO₂

In molte applicazioni industriali i combustibili fossili ricoprono un ruolo fondamentale e risulta impossibile una riconversione degli impianti per l'impiego di combustibili non fossili. Perciò, per ridurre il rilascio di emissioni massive di anidride carbonica devono essere implementate e migliorate le delle tecnologie di cattura così da limitare i quantitativi di CO₂ immessi in atmosfera senza la necessità di eliminare i processi di combustione di combustibili fossili. (Davison and Thambimuthu, 2009; Lackner, 2010; Leung *et al.*, 2014).

I sistemi di cattura e stoccaggio dell'anidride carbonica (Carbon Capture and Storage, CCS) consentono di effettuare una grande diminuzione delle emissioni di CO₂, senza intaccare la domanda di combustibili fossili (Lackner, 2010; Zhang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019). Tali sistemi di cattura hanno come obiettivo l'intrappolamento della CO₂ prodotta dalla combustione e proveniente dalle correnti industriali, così da impedirne il rilascio nell'atmosfera. Esistono tre diverse strategie di cattura principalmente impiegate: la cattura pre-combustione; la cattura per ossi-combustione; la cattura post-combustione.

Le strategie di pre-combustione sono costituite da una serie di trattamenti sul combustibile al fine di poter rimuovere la CO₂ prima che avvenga la reazione di combustione (Topham *et al.*, 2014). Perciò, questa strategia permette di rimuovere tutta l'anidride carbonica prodotta e separare anche una corrente composta da solo idrogeno. Tuttavia, essendo richiesta una notevole quantità di vapore per avere una conversione elevata del monossido di carbonio, si

ottiene una minore produzione di energia elettrica che grava sul bilancio globale di efficienza dell'impianto (Topham *et al.*, 2014).

Nella strategia di cattura per ossi-combustione viene utilizzato ossigeno puro, invece dell'aria, per bruciare il combustibile, così da produrre un gas di combustione con un'alta concentrazione di CO₂, vapore acqueo e piccole percentuali di altre impurezze (Leung, *et al.*, 2014). Sebbene permetta di ottenere correnti post-combustione con una percentuale di CO₂ di circa l'80%, tale strategia possiede delle caratteristiche che possono escluderne la scelta per un possibile impiego. Questa strategia prevede l'utilizzo nella reazione di O₂ puro come comburente e ciò produce un'elevata quantità di calore. Perciò, nasce di conseguenza l'esigenza di ricircolare il gas di combustione per diminuire la temperatura che altrimenti sarebbe troppo elevata per effettuare la separazione (Topham *et al.*, 2014).

Infine, sono state prese in analisi le strategie di cattura post-combustione, particolarmente importanti siccome risultano la tipologia in cui i materiali studiati e testati per questo lavoro di tesi trovano il maggior impiego. Le strategie di cattura post-combustione effettuano la rimozione dell'anidride carbonica dopo che è avvenuta la reazione ma prima che la corrente contenente i sottoprodotti venga rilasciata in atmosfera (Gibbins and Chalmers, 2010; Leung, *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2019). Questa strategia può efficacemente essere applicata agli impianti già esistenti senza la necessità di effettuare grandi modifiche e di conseguenza senza dover affrontare grossi investimenti economici indesiderati. Tuttavia, è stato registrato un ingente aumento dei costi per ottenere CO₂ con un elevato grado di purezza (>95%) a causa delle basse concentrazioni presenti nelle correnti da trattare (Leung, *et al.*, 2014; Topham *et al.*, 2014).

In questo lavoro di tesi magistrale sono stati studiati e testati materiali che possono essere applicati efficientemente in impianti che utilizzano la strategia di separazione post-combustione. In un articolo pubblicato dall'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA) è stato illustrato schematicamente un impianto di cattura della CO₂ con strategia di separazione post-combustione, che è stato riportato in **Figura 2.3** (ENEA, 2016).

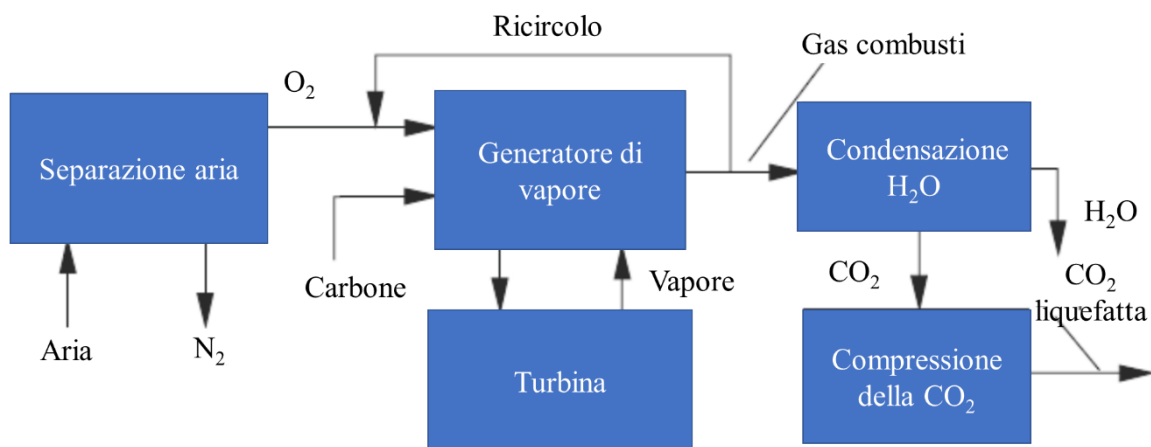


Figura 2.3 Rappresentazione schematica di un impianto per la cattura della CO₂ attraverso la strategia di separazione post-combustione, tratta da ENEA (2016), con modifiche.

2.3 Separazione della CO₂

Il processo di cattura dell'anidride carbonica consiste nella rimozione di un gas da una miscela. Per il raggiungimento di tale obiettivo esistono diverse strategie CCS che possono essere impiegate (Al-Mamoori *et al.*, 2017; Davison and Thambimuthu, 2009; Leung *et al.*, 2014; Wilberforce *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2019). Le strategie più largamente utilizzate sono basate principalmente su due fenomeni: l'assorbimento del gas in un solvente liquido; l'adsorbimento su di un materiale solido (Colella, 2007; Leung, *et al.*, 2014; Lu and Hao, 2013; Topham *et al.*, 2014).

L'assorbimento è un processo che consiste nella rimozione di un componente da una corrente gassosa attraverso una soluzione liquida. Tale processo può portare alla formazione di nuovi prodotti nel caso in cui avvenga una reazione chimica tra il solvente ed il gas (Czarnota *et al.*, 2019). Questo metodo di separazione permette di ottenere correnti di gas con un grado di purezza che risulta maggiore del 98%, perciò viene largamente impiegato per la rimozione della CO₂ dagli impianti industriali. Tale risultato è ottenuto con l'utilizzo di opportuni agenti assorbenti che hanno mostrato un'elevata selettività nei confronti della molecola di anidride carbonica (Yang *et al.*, 2008). I solventi più largamente impiegati per l'assorbimento sono i composti a base di ammine (come etanol-ammine, ammoniacca, e alcuni sali), i carbonati di metalli alcalini (come il carbonato di potassio o il carbonato di sodio) e i liquidi ionici (Al-Mamoori *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2008). Purtroppo, nonostante siano stati riportati buoni risultati in termini di cattura dell'anidride carbonica, tale strategia possiede numerosi svantaggi, tra cui, l'elevato costo dei solventi, insieme alla loro volatilità e alla facile degradabilità, problemi di corrosione in alcune parti dell'impianto e infine un'elevata richiesta energetica necessaria per la rigenerazione della soluzione adsorbente (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

La cattura della CO₂ con la strategia di adsorbimento attraverso materiali solidi porosi viene spesso impiegata come valida alternativa alle tecnologie attualmente in uso, basate sull'assorbimento del gas (Lu and Hao, 2013; Wang *et al.*, 2011a; Yang *et al.*, 2008). L'adsorbimento è un processo nel quale piccole particelle vengono fatte aderire sulla superficie di un materiale solido poroso. Nel caso in cui tra le particelle e il solido si instaurino delle interazioni deboli, l'adsorbimento viene definito fisico, in tal caso il gas è trattenuto dal materiale per affinità steriche, cinetiche o per interazioni deboli di tipo Van Der Waals. Invece, nel caso si vengano a formare delle interazioni più forti, l'adsorbimento risulta più intenso ed è definito chimico, in tal caso tra le particelle costituenti il gas e il materiale solido si formano dei veri e propri legami chimici (Duc, 2016).

Un materiale adsorbente per essere considerato valido ed essere impiegato efficientemente in un processo industriale deve possedere alcune caratteristiche: deve mostrare un'elevata selettività e una buona capacità di adsorbimento nei confronti del gas che si vuole separare; deve possedere un'elevata area superficiale con numerosi siti attivi di adsorbimento; deve mostrare una cinetica di adsorbimento veloce; deve essere facilmente rigenerabile e deve mostrare buone prestazioni in cicli di adsorbimento-desorbimento ciclici; non deve essere tossico e pericoloso. Inoltre, risulta fondamentale una considerazione economica su tali materiali. Infatti, l'impiego di un materiale ampiamente disponibile si traduce in un basso costo e di conseguenza influisce positivamente sul bilancio dell'intero processo (Al-Mamoori *et al.*, 2017; Topham *et al.*, 2014). I principali materiali adsorbenti e l'intervallo di temperatura in cui essi possono essere utilizzati sono stati schematizzati nella **Tabella 2.1** (Wang *et al.*, 2011a).

Tabella 2.1 Principali materiali adsorbenti per la cattura della CO₂; ^a composti a base metallorganica; ^b idrossidi a doppio layer; tabella tratta da Wang, *et al.* (2011a) e modificata.

Intervallo di temperatura	Materiale	Temperatura di adsorbimento
TEMPERATURA BASSA	Composti a base di ammine	≤ 60 °C
	A base carbonica	≤ 80 °C
	Zeoliti	≤ 100 °C
	Composti MOF ^a	≤ 100 °C
	Composti carbonici a base alcalina	≤ 120 °C
TEMPERATURA INTERMEDIA	LDH ^b	200 – 400 °C
TEMPERATURA ALTA	Composti a base ceramica	500 – 600 °C
	Composti a base di calcio	600 – 700 °C

L'adsorbimento può essere effettuato attraverso una variazione di pressione, nominato PSA (Pressure Swing Adsorption), che consente di adsorbire un gas ad alta pressione e di conseguenza di rigenerare il materiale adsorbente ad una bassa pressione. Perciò è possibile catturare il gas e rilasciarlo in un secondo momento modulando la pressione del processo così da rendere nuovamente disponibile il materiale adsorbente per un nuovo ciclo di cattura (Al-Mamoori *et al.*, 2017). Risulta anche possibile effettuare l'adsorbimento attraverso una variazione sottovuoto, nominato VSA (Vacuum Swing Adsorption), attraverso la quale viene realizzato l'adsorbimento su di un solido poroso quando la pressione dell'intero processo è inferiore a 1 atm. Infine, l'adsorbimento può anche essere effettuato grazie ad una variazione di temperatura, conosciuto come TSA (Temperature Swing Adsorption), con cui si esegue un procedimento analogo al metodo PSA visto in precedenza, ma questa volta l'adsorbimento e il desorbimento vengono realizzati per mezzo di una modulazione della temperatura. In questo caso, la fase di adsorbimento avviene a basse temperature mentre la fase di rigenerazione del materiale viene eseguita con un aumento della temperatura (Bae and Snurr, 2011).

2.4 Possibilità di impiego della CO₂

La possibilità di catturare l'anidride carbonica apre anche nuovi orizzonti sul suo possibile reimpiego tal quale o riconvertita in nuovi prodotti di interesse (Al-Mamoori *et al.*, 2017; Gibbins and Chalmers, 2010; Leung, *et al.*, 2014; Topham *et al.*, 2014; Zhang, *et al.*, 2018). Infatti, attraverso la cattura e la riconversione di essa a nuovi prodotti, si potrebbe applicare in modo efficiente il modello di economia circolare proposto dal Parlamento europeo. Questo modello prevede il reimpiego dei prodotti di scarto della produzione primaria al fine di ottenere nuove risorse, producendo un minore impatto ambientale e una minor quantità di sostanze di scarto (Parlamento europeo, 2018).

La CO₂ può trovare largo impiego in numerosi ambiti e può essere utilizzata in tre forme differenti: solida, liquida o gassosa. Allo stato solido l'anidride carbonica viene utilizzata per

la produzione di ghiaccio secco che viene impiegato sia per la refrigerazione in campo alimentare o per il settore dello spettacolo all'interno delle macchine per la generazione di fumo. In forma liquida essa può essere utilizzata come sostanza promotrice per la crescita delle piante nel settore dell'agricoltura e della botanica. L'anidride carbonica viene anche utilizzata negli scambiatori di calore, in alcune centrali nucleari, come liquido per il raffreddamento del reattore. Un altro impiego dell'anidride carbonica liquida è rappresentato dal processo di estrazione del carbone, in cui essa viene flussata all'interno delle cave e grazie alla sua rapida espansione frantuma il carbone facilitandone l'estrazione (Topham *et al.*, 2014).

La maggior parte dell'anidride carbonica viene utilizzata in forma gassosa. Circa la metà di tutta l'anidride carbonica recuperata viene utilizzata per la produzione di altre sostanze chimiche, come l'urea e il metanolo. Un altro importante impiego dell'anidride carbonica nella sua forma gassosa è rappresentato dal suo utilizzo nel settore dell'estrazione petrolifera. In questa applicazione, la CO₂ viene inviata all'interno pozzi petroliferi per aumentare la produzione di petrolio. Questa viene utilizzata come forza trainante nei vecchi pozzi, sprovvisti di gas disciolti nel petrolio, per portare il greggio in superficie. La CO₂ trova anche largo utilizzo nel settore alimentare. Essa viene utilizzata nel confezionamento degli alimenti per mantenerli nel tempo in un'atmosfera controllata o per la produzione di bevande gassate (Topham *et al.*, 2014).

2.5 Materiali innovativi ed ecosostenibili per la cattura della CO₂

Nonostante tutti i metodi prima proposti siano largamente impiegati per la rimozione dell'anidride carbonica in molti settori, questo lavoro di tesi si concentrerà esclusivamente sulla separazione del gas ottenuta con la strategia di cattura post-combustione. Considerando che questo tipo di strategia può essere applicata ad un gran numero di impianti già esistenti, senza la necessità di effettuare grosse modifiche nella gestione, si ritiene che sia la scelta più promettente per ottenere un maggiore impatto nell'ambito della riduzione delle emissioni (Al-Mamoori *et al.*, 2017).

La metodologia di cattura studiata in questo lavoro di tesi si riferisce all'adsorbimento della CO₂ attraverso un materiale solido poroso in diverse condizioni operative di temperatura che possono coincidere con i tipici intervalli di utilizzo negli impianti stazionari. Nella **Tabella 2.2** viene riportata una sintesi delle principali condizioni operative che sono disponibili in letteratura.

Tabella 2.2 Principali condizioni operative per sistemi stazionari e non stazionari.

Tipologia di impianto	Condizioni termodinamiche	Riferimento
Centrale elettrica a carbone	P = 1 atm T = 40 - 60 °C	(Bae <i>et al.</i> , 2013)
Centrali elettriche	P = 1 atm T = 40 - 75 °C	(Patel, Byun and Yavuz, 2017)
Impianto stazionario	P ≈ 1 atm T = 40 - 150 °C	(Mukherjee <i>et al.</i> , 2019)
Motore diesel	T = 540 - 650 °C	https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html

Osservando la **Tabella 3.2** si nota che per le applicazioni in impianti stazionari i materiali che possono essere impiegati devono possedere buone prestazioni di cattura in un range di temperatura compreso tra i 40 °C e i 150 °C. Riguardo le emissioni degli impianti non stazionari, quindi riferiti al settore dell'autotrazione e dei trasporti, gli intervalli di temperatura sono molto più elevati, perciò risulta necessario l'utilizzo di altri materiali che possano operare e resistere a tali temperature senza perdere troppa efficienza (Bae and Snurr, 2011).

In questo lavoro di tesi vengono proposte diverse tipologie di materiali adsorbenti da utilizzare per la cattura della CO₂ in applicazioni di rimozione da impianti stazionari. I materiali selezionati che sono stati testati in questo studio sono:

- La clinoptilolite, una zeolite naturale (Zeolado);
- La clinoptilolite scambiata con sodio e con calcio, fornita dall'Università di Torino;
- La Na-LTA, la Ca-LTA e la 13X, tre zeoliti sintetiche commerciali (Sigma);
- Una idrotalcite commerciale (Sigma) di tipo Mg-Al, con rapporto Mg/Al di 3:1;
- Una idrotalcite di tipo Mg-Al sintetizzata dall'Università di Torino.

3. Zeoliti

Le zeoliti sono dei materiali solidi porosi che possono avere origine naturale o possono essere realizzate utilizzando dei processi di sintesi. Il termine zeolite discende da un vocabolo greco che significa “pietra che bolle”. Questo nome venne attribuito da Axel Fredrich Cronstedt, uno studioso svedese che nel 1756 studiò per primo le caratteristiche di questi materiali (Clifton, 1987; Patel *et al.*, 2017). Egli, esaminando due campioni di zeoliti provenienti da territori differenti, si accorse che, scaldando i minerali, questi iniziavano a rilasciare l’acqua in essi contenuta ricordando il fenomeno dell’ebollizione (Inglezakis and Zorpas, 2012). Grazie alle indagini dello studioso Tober Olof Bergman sono state definite importanti caratteristiche riguardo le zeoliti. Dai suoi studi emerse che, questi materiali, sono caratterizzati essenzialmente da tre elementi caratteristici della terra: una componente silicea, conferita dall’atomo di silicio; una componente argillosa, conferita dall’atomo di alluminio; una componente calcarea, attribuita dalla presenza di atomi alcalini (Colella and Wise, 2014).

3.1 Zeoliti naturali

La formazione delle zeoliti naturali può essere ricondotta a delle condizioni che si possono presentare in numerosi ambienti geologici o sistemi idrologici, come ad esempio: laghi ad alto contenuto salino o alcalino; suoli e superfici terrestri ad alto contenuto salino o alcalino; sedimenti del fondo marino; percolazione di acqua in sistemi idrologici aperti (Clifton, 1987). L’interazione delle sostanze saline contenute nelle acque dei mari e dei laghi o presenti nel terreno, combinate a condizioni termodinamiche specifiche, danno inizio al processo di genesi della zeolite (Pálinkó *et al.*, 2013). Il processo di formazione delle zeoliti naturali può anche essere attribuito alle attività vulcaniche i cui prodotti, come cenere e vetro, vengono trasportati e modificati dagli agenti climatici in differenti zone della superficie terrestre (Mumpton, 2019). In base alle condizioni di temperatura e pressione che si possono presentare si può ottenere la formazione di diverse tipologie di zeoliti. Nelle condizioni adeguate, una specie di zeolite può sostituire un’altra specie. La temperatura, la pressione, l’attività chimica delle specie ioniche e la pressione parziale dell’acqua influenzano la formazione di una specie di zeolite piuttosto che un’altra. Le temperature di formazione possono variare da quella ambiente fino a raggiungere i 700 °C e le pressioni possono variare da una a mille atmosfere (Clifton, 1987).

3.1.1 Clinoptilolite

La clinoptilolite è una delle zeoliti naturali più abbondanti sulla superficie terrestre e possiede numerosi depositi in varie zone del mondo. L’IZA (Commission on Natural Zeolite) riporta che molti depositi di tale materiale si trovano nel nord America, in varie zone dell’Europa e in tutta la zona nordica dell’Asia (IZA, Commission on Natural Zeolite). La prima scoperta della clinoptilolite è stata riportata nel 1932 in alcune zone degli Stati Uniti, principalmente Wyoming e Colorado (Marler and Gies, 2017). Proprio grazie alla sua abbondanza in natura questo materiale possiede un costo molto esiguo, circa 200 € per tonnellata, caratteristica che lo rende molto concorrenziale rispetto alle ben più costose zeoliti sintetiche (Karousos *et al.*, 2016).

La clinoptilolite appartiene alla famiglia dei tectosilicati, e in particolare può essere associata al gruppo dell’eulandite. Questo gruppo di zeoliti è costituito da unità tetraedriche composte da molecole di SiO₄ e AlO₄ e contiene tre insiemi di canali che si intersecano per formare una struttura tridimensionale complessa. La struttura tridimensionale della

clinoptilolite è stata raffigurata in **Figura 3.1**. La clinoptilolite possiede diverse tipologie di canali che sono caratterizzati da una diversa dimensione dell'apertura e dalla presenza di diversi cationi extra-strutturali che bilanciano la carica negativa presente nella struttura del materiale. Questa zeolite possiede due tipologie di canali che risultano paralleli all'asse c . La prima tipologia è rappresentata dai canali A, che sono formati da anelli poliedrici a dieci lati fortemente compressi. Essi possiedono un'apertura di $3.1 \times 7.6 \text{ \AA}$ e possono essere associati alla presenza nella struttura dei cationi Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . La seconda tipologia è rappresentata dai canali B che sono costituiti da anelli poliedrici a otto lati. Questa tipologia possiede un'apertura dei canali di $3.6 \times 4.6 \text{ \AA}$ e può essere associata alla presenza dei cationi Ca^{2+} e Na^+ . Nella struttura della clinoptilolite sono presenti anche i canali di tipologia C. Questi sono paralleli all'asse a e sono costituiti da anelli poliedrici a otto lati con un'apertura di $2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$ e possono essere associati alla presenza dei cationi K^+ (Ambrozova *et al.*, 2017).

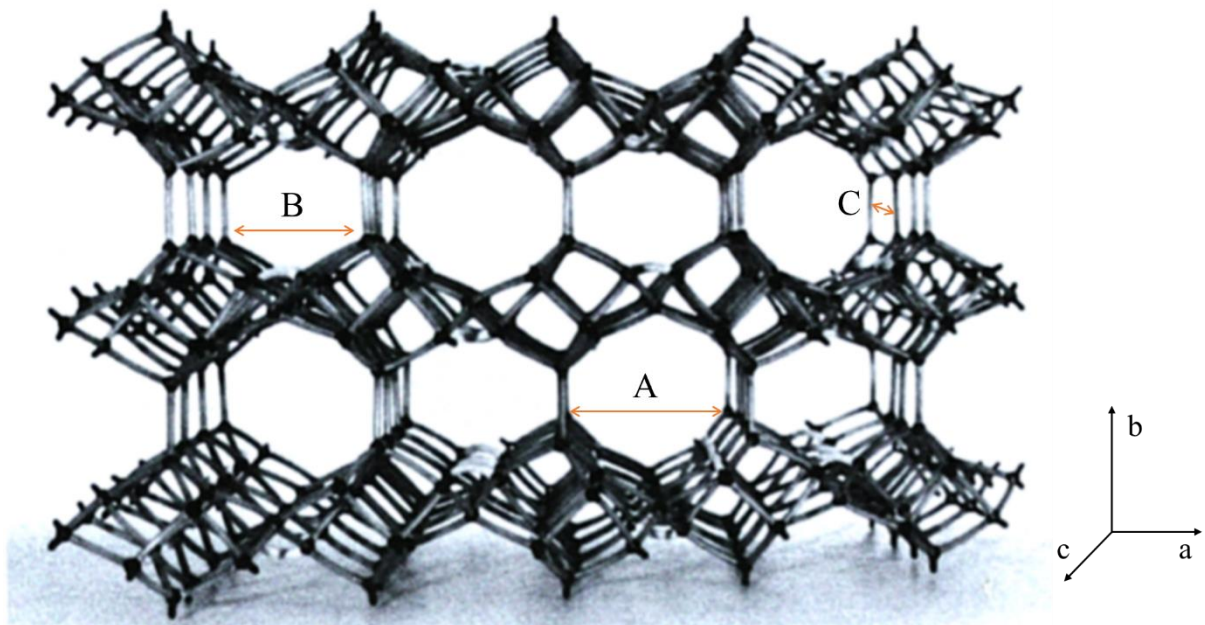
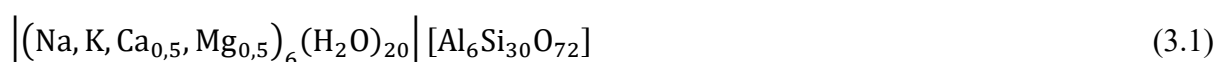


Figura 3.1 Rappresentazione grafica della struttura tridimensionale della clinoptilolite e delle diverse tipologie di canali presenti in essa, immagine tratta da Ambrozova *et al.* (2017), con modifiche.

In base alla zona della superficie terrestre dove questa zeolite viene rinvenuta, la sua composizione chimica può essere variabile. Possono essere ritrovati all'interno della struttura della clinoptilolite elementi come ferro, in forma di ione Fe^{3+} , e percentuali di altre sostanze, tra cui stronzio, bario e magnesio (IZA, Commission on Natural Zeolite). Inoltre, tale zeolite può essere classificata in base alla quantità di uno specifico catione (K, Na o Ca) contenuto nella sua struttura. Grazie a questa caratteristica possono essere distinte tre differenti tipologie di zeolite clinoptilolite: K-clinoptilolite; Na-clinoptilolite; Ca-clinoptilolite (IZA, Commission on Natural Zeolite). Tuttavia, alla zeolite clinoptilolite è stata associata la formula generale di seguito riportata nell'**Equazione 3.1**, indipendentemente da quale catione sia in presenza maggiore nella struttura (Ambrozova *et al.*, 2017).



Inoltre, la clinoptilolite può presentare un valore del rapporto Si/Al variabile, tra 4.0 e 5.3. Questo rapporto risulta una caratteristica importante perché, modificandone la struttura, influenza la capacità di cattura del materiale (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Questa zeolite possiede una capacità di scambio cationico (CEC, Cationic Exchange Capacity) non molto elevata, circa 2.25 mequiv/g, ma questa sua caratteristica trova comunque impiego in vari ambiti dove viene richiesto preferibilmente l'utilizzo di zeoliti naturali, come ad esempio il trattamento e la bonifica delle acque e dei terreni per la diminuzione del contenuto di sali e la rimozione di cationi indesiderati, tra cui lo ione ammonio ed i metalli pesanti (Bilici *et al.*, 2011, Blanchard *et al.*, 1984; Inglezakis *et al.*, 2007; Inglezakis and Zorpas, 2012; Karousos *et al.*, 2016; Tosun, 2012; Wang *et al.*, 2006)

La clinoptilolite trova anche largo impiego in diversi ambiti. Viene impiegata in ambito agricolo per il rilascio nei campi di fertilizzanti e umidità, grazie alla sua capacità di trattenere le molecole di acqua, oppure per la rimozione dei contaminanti organici e inorganici, grazie alla sua capacità di scambio ionico. Tale zeolite viene anche largamente impiegata in ambito ambientale. Viene impiegata per la potabilizzazione e la desalinizzazione e delle acque oppure, grazie alle sue spiccate capacità di cattura, per la purificazione di correnti gassose (Alsawalha, 2019; Bogdanov *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2017; Marler and Gies, 2017; Williams, 2018). In particolare, in questo lavoro di tesi è stata studiata la sua capacità di cattura nei confronti dell'anidride carbonica, caratteristica che può risultare essere di rilevante importanza per la lotta contro alle emissioni di tale gas serra.

3.2 Zeoliti sintetiche

Il processo di sintesi delle zeoliti è stato eseguito per la prima volta da St. Clair Deville nel 1862. Deville produsse la zeolite levynite riscaldando a 170°C soluzioni acquose di potassio silicato e alluminato di sodio in un tubo di vetro. Nel 1882, De Schulten ha riportato la sintesi dell'analcime. Tuttavia, non sono disponibili i dati che servono a dimostrare questi e molti altri esperimenti, perciò gran parte dei primi lavori non potrà mai essere replicata in laboratorio. La prima sintesi di zeoliti comprovata non è stata eseguita fino al 1940, quando la diffrazione a raggi X è stata utilizzata per identificarne le fasi. Prima di questo periodo, per l'identificazione delle fasi veniva utilizzata la microscopia ottica ma la natura a grana fine delle zeoliti sintetizzate ne rendeva difficile lo studio. I primi tentativi di sintesi cercarono di replicare le condizioni in cui si pensava che le zeoliti cristallizzassero in rocce basaltiche. Nel 1959, Milton *et al.* suggerì un nuovo approccio che consentiva la sintesi di zeoliti operando a bassa temperatura. Il loro metodo utilizzava reagenti altamente reattivi in un sistema chiuso a basse temperature, spesso al di sotto del punto di ebollizione dell'acqua. Tale strategia ha reso le zeoliti un prodotto riproducibile su larga scala (Clifton, 1987).

Breck riporta le condizioni generali utilizzate nella sintesi delle zeoliti (Breck, *et al.* 1959):

- Materie prime reattive come gel appena co-precipitati o solidi amorfi;
- PH relativamente alto introdotto sotto forma di idrossido metallico alcalino o sotto forma di un'altra base forte;
- Condizione idrotermale a bassa temperatura con una bassa pressione autogena concomitante alla pressione del vapore d'acqua saturo;
- Un alto grado di sovrasaturazione dei componenti del gel che porta alla nucleazione di un gran numero di cristalli.

Di seguito sono riportate le reazioni simultanee che si verificano durante il processo di sintesi delle zeoliti (Sand, 1980):

- Precipitazione di una fase gel;
- Dissoluzione del gel;
- Nucleazione della zeolite;
- Continua formazione e crescita dei cristalli di zeolite;
- Dissoluzione delle fasi metastabili iniziali;
- Nucleazione di una o più fasi metastabili maggiormente stabili;
- Continua formazione e crescita dei cristalli della nuova fase mentre i cristalli iniziali si dissolvono;
- Dissoluzione delle fasi metastabili;
- Nucleazione della fase di equilibrio;
- Cristallizzazione e crescita dei cristalli della fase cristallina finale.

A causa della moltitudine di reazioni, il tempo ricopre il ruolo di un fattore di grande importanza che determina la stabilità della fase e l'ordinamento dei cristalli. Molte delle zeoliti sintetiche che non sono strutturalmente correlate a qualsiasi zeolite naturale possono rappresentare delle fasi di non equilibrio. Le strutture sintetiche metastabili possono anche spiegare perché molte zeoliti naturali non possiedono controparti sintetiche nonostante esistano processi di sintesi per oltre cento diversi tipi di zeoliti (Clifton, 1987).

Le zeoliti sintetiche presentano aree superficiali anche molto maggiori rispetto a quelle naturali, con un conseguente incremento delle capacità adsorbenti. Tuttavia, le zeoliti sintetiche non risultano sempre una scelta di processo migliore rispetto a quelle naturali, considerato il più alto costo di produzione.

3.2.1 Zeoliti LTA

Le zeoliti LTA appartengono alla famiglia delle zeoliti conosciute come 'tipo A', che vengono denominate dall'IZA con il codice Linde Type A (LTA), e rappresenta una delle classi di zeoliti sintetiche più prodotta e utilizzata nel settore (Montanari *et al.*, 2008a). La prima sintesi di tale materiale risale al 1956, ed è stata realizzata dalla divisione Linde Air Product della Union Carbide (Breck, 1956).

Le dimensioni dell'apertura dei pori delle zeoliti LTA dipendono dai cationi che bilanciano la carica, cioè i cationi K^+ , Na^+ e Ca^{2+} . Le zeoliti Na-LTA, con dimensioni dei pori vicino ai 4 angstrom, vengono comunemente definite zeoliti 4A (Tounsi *et al.*, 2009). Sono in gran parte utilizzate per la formulazione di detersivi senza fosforo utilizzati negli addolcitori d'acqua e vengono anche impiegate per la separazione alcano/alchene (Rabo *et al.*, 2001). La zeolite Na-LTA viene anche largamente utilizzata nei processi di rimozione dell'anidride carbonica da correnti gassose viste le sue ottime proprietà adsorbenti (Montanari *et al.*, 2008a). Nel caso di Ca-LTA, chiamate anche zeoliti 5A, solo una parte delle posizioni cationiche è occupata, e la dimensione dei pori è prossima ai 5 angstrom (Tounsi *et al.*, 2009). Essi vengono largamente impiegati nell'ambito della separazione dell'aria per essiccazione per il trattamento di gas e liquidi tecnici (Mendes *et al.*, 2001; Montanari *et al.*, 2008b). La zeolite Ca-LTA trova anche un ampio impiego per la separazione di N_2 e/o O_2 da correnti d'aria, e per la separazione della CO_2 e di COS da diverse miscele di gas come l'aria nelle cabine dei veicoli spaziali, metano, gas naturale e biogas (Ackley *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2005; Harlick *et al.*, 2004; Mendes *et al.*, 2001; Mersmann, 2000; Montanari *et al.*, 2008a; Wang *et al.*, 1998). Questa zeolite può essere applicata al sequestro di anidride carbonica da emissioni gassose di scarico

(Montanari *et al.*, 2008a). La K-LTA, anche nota come zeolite 3A, possiede dimensioni dei pori di circa 3 angstrom e può trovare applicazioni rilevanti nei processi di essiccazione del bioetanolo impiegati per la produzione di bioetanolo utilizzabile come combustibile (Carmo *et al.*, 2002).

Queste zeoliti sono solitamente sintetizzate in condizioni idrotermali da gel alluminosilicati reattivi in mezzi alcalini a temperature comprese tra la temperatura ambiente e i 200 °C, e a pressioni autogene (Barrer, 1982). La durata richiesta per la cristallizzazione può variare da poche ore a diversi giorni. Nella sintesi delle zeoliti convenzionali vengono spesso utilizzati i silicati idratati, le polveri di silice precipitate e i sali di alluminio, fili di alluminio e gli alluminati metallici, tutti questi rappresentano fonti adatte rispettivamente di silice e alluminio (Robson, 2001). Attualmente, le sintesi di tali zeoliti possono essere effettuate utilizzando materie prime piuttosto economiche, ad esempio utilizzando prodotti naturali come argille e vetri vulcanici o prodotti di scarto a basso costo come la cenere di carbone (Ghosh *et al.*, 1994; Moutsatsou *et al.*, 2006; Querol *et al.*, 2002; Selim *et al.*, 2004).

La categoria LTA indica delle zeoliti allumino-silicee con una cella unitaria cubica di 24.555 Å su un lato, come rappresentato in **Figura 3.2** (Jaramillo *et al.*, 2004). Ogni cella unitaria contiene otto super-celle di diametro 11.4 Å e otto celle di sodalite di diametro 6.6 Å. Le aperture delle super-celle sono anelli di ossigeno a otto membri che sono di circa 5 Å di diametro. La presenza delle formazioni di bilanciamento della carica (Na o K per 3A, Na per 4A e Na o Ca per 5A) riduce la dimensione effettiva dell'apertura dei pori a 3 o 4 Å, a seconda della tipologia. Le celle di sodalite si collegano alle super-celle attraverso anelli a sei membri che sono troppo piccoli per far passare la maggior parte delle molecole. Infine, le celle sono collegate tra loro da anelli a quattro membri (Jaramillo *et al.*, 2004).

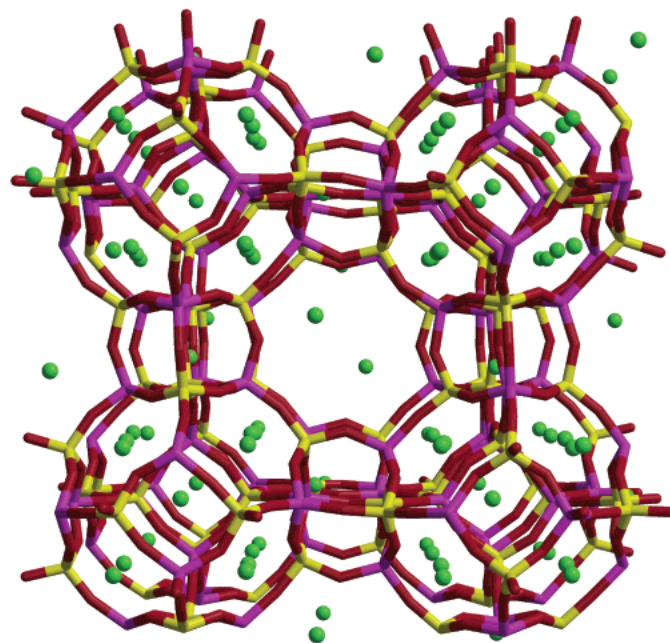


Figura 3.2 Diagramma schematicizzato della zeolite LTA con atomi di silicio mostrati in giallo, alluminio in viola, ossigeno in rosso e sodio in verde. Immagine tratta da Jaramillo *et al.*, (2004).

3.2.2 Zeolite 13X

Diversi studi hanno indicato la zeolite 13X come uno dei migliori materiali adsorbenti disponibili in commercio da impiegare in applicazioni di cattura post-combustione. Per questo motivo è molto spesso utilizzata come materiale di riferimento per il confronto con altri candidati per i processi di separazione dell'anidride carbonica (Cavenati *et al.* 2004; Chue *et al.* 1995; Dasgupta *et al.* 2012; Harlick and Tezel, 2004; Li *et al.* 2008; Siriwardane *et al.* 2003).

Generalmente, la zeolite 13X viene preparata con gel di sodio-allumino-silicati che vengono preparati utilizzando una vasta gamma di fonti di silicio e di alluminio attraverso una reazione idrotermale. Per ottenere la zeolite 13X a basso costo, molti ricercatori hanno esaminato la possibilità di effettuare la sintesi di tale materiale utilizzando l'halloysite, la cenere volatile, la porcellana di scarto e la kaolinite (Lucas *et al.*, 1992; Ojha *et al.*, 2004; Wajima and Ikegami, 2009; Zhou *et al.*, 2013). Considerando l'abbondanza globale di bentonite e il suo costo molto contenuto, la possibilità di sintetizzare la zeolite 13X, destinata all'impiego nell'ambito della cattura della CO₂, utilizzando la bentonite come materia prima rappresenta un'importante e interessante fonte di studio al fine di sfruttare tale risorsa in futuro (Hu *et al.*, 2014).

La zeolite 13X appartiene alla famiglia delle faujasiti e la sua struttura tridimensionale è rappresentata nella **Figura 3.3 (a)**. Tale struttura è composta da tetraedri di ossigeno e alluminio e tetraedri di ossigeno e silicio costituiti da ponti di ossigeno, secondo una certa struttura spaziale, per formare un cristallo con apertura uniforme. L'unità strutturale di base della zeolite 13X è rappresentata da una cella beta (β -cage), e le celle beta adiacenti formano il setaccio molecolare mediante la connessione di prismi esagonali (Guo *et al.*, 2018). I tetraedri di alluminio mostrano elettronegatività, e i cationi Na⁺ neutralizzano la carica negativa. Il Na⁺ in 13X occupa tre posizioni come mostrato nella **Figura 4.5 (b)**. Le posizioni SI e SI' non sono esposte e non possono essere utilizzate per interagire con le molecole adsorbite dopo la disidratazione. Invece, le posizioni SII e SIII sono esposte e possono partecipare all'adsorbimento (Feuerstein and Engelhardt, 1998).

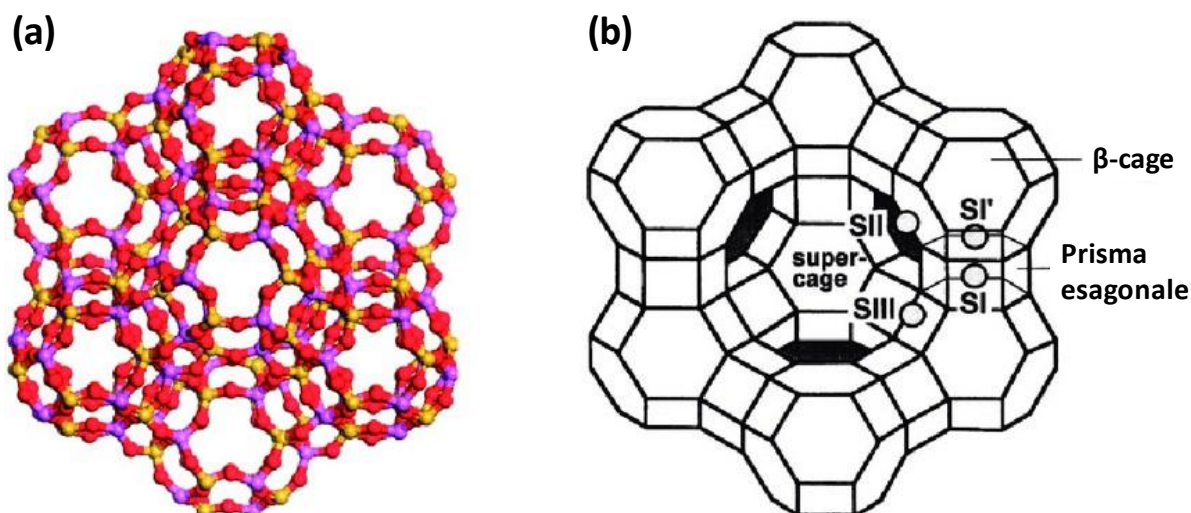


Figura 3.3 Diagramma della struttura tridimensionale della zeolite 13X, tratta da Guo *et al.* (2018), con modifiche.

3.3 Proprietà chimico-fisiche

Le zeoliti fanno parte della famiglia dei tectosilicati, i quali rappresentano il 75% circa dei minerali presenti sulla superficie terrestre (Inglezakis and Zorpas, 2012). Con il termine 'zeolite' si indica più di cinquanta specie di minerali, di cui sette: mordenite, clinoptilolite, ferrierite, chabazite, erionite, phillipsite e analcime, sono considerate risorse naturali facilmente accessibili (Jha B *et al.*, 2016).

Le zeoliti sono comunemente costituite da una struttura altamente regolare, costituita da tetraedri di silicio (Si) o alluminio (Al) interconnessi con atomi di ossigeno (O_2) (Martínez and Corma, 2013). Queste unità tetraedriche primarie sono state rappresentate in **Figura 3.4**.

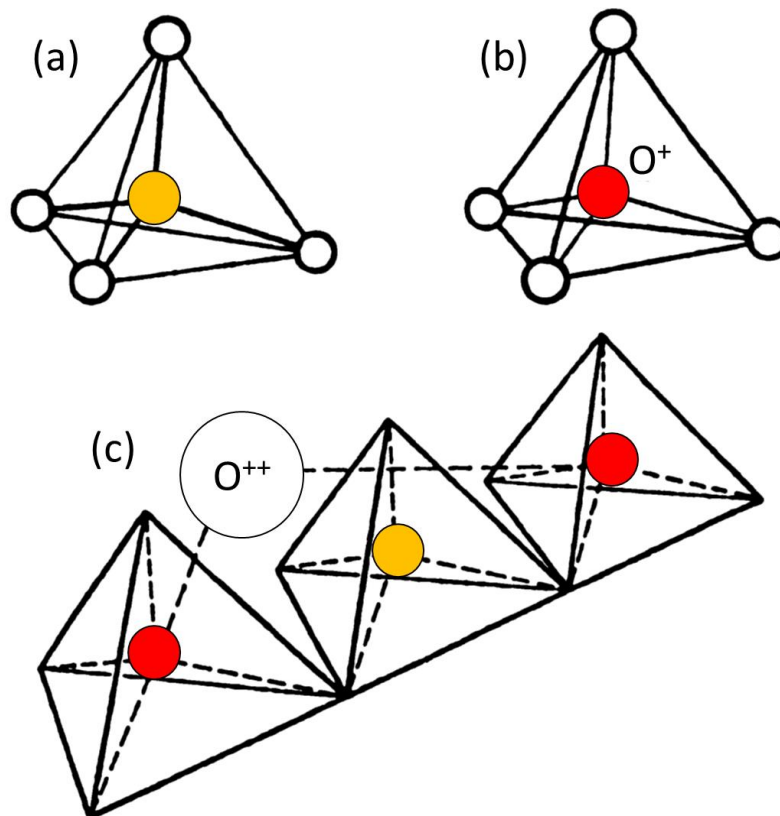


Figura 3.4 Rappresentazione grafica delle unità strutturali delle zeoliti: (a) Unità tetraedrica con l'atomo di silicio (in giallo) al centro e atomi di ossigeno (in bianco) agli apici; (b) Unità tetraedrica con atomo di alluminio (in rosso) che sostituisce l'atomo di silicio e il catione monovalente che compensa la differenza di carica tra silicio e alluminio; (c) L'atomo divalente che compensa l'equilibrio di carica tra silicio (in giallo) e alluminio (in rosso) in una catena di unità tetraedriche; immagine tratta da Clifton (1987), con modifiche.

Il rapporto tra gli atomi di silicio e alluminio risulta essere molto variabile e questo fattore influenza le proprietà di ciascuna tipologia di zeolite (Jha *et al.*, 2016). In genere, le zeoliti di origine naturale possiedono un basso rapporto Si/Al, ma, con l'utilizzo di semplici tecniche di laboratorio, è possibile modificarlo e incrementarlo per rendere il materiale più competitivo rispetto alle zeoliti sintetiche che possiedono un valore del rapporto più elevato (Inglezakis and Zorpas, 2012).

L'aggregazione di più unità primarie tetraedriche nello spazio forma una struttura più complessa che viene comunemente definita unità strutturale secondaria (Pálinkó *et al.*, 2013). Il modo in cui queste unità primarie si uniscono a formare l'unità strutturale secondaria caratterizza ogni diversa tipologia di zeolite e di conseguenza determina le sue caratteristiche come la porosità e la dimensione dei canali (Martínez and Corma, 2013). In **Figura 3.5** viene rappresentata l'unione delle strutture tetraedriche per la formazione delle strutture più complesse (Auerbach *et al.*, 2003).

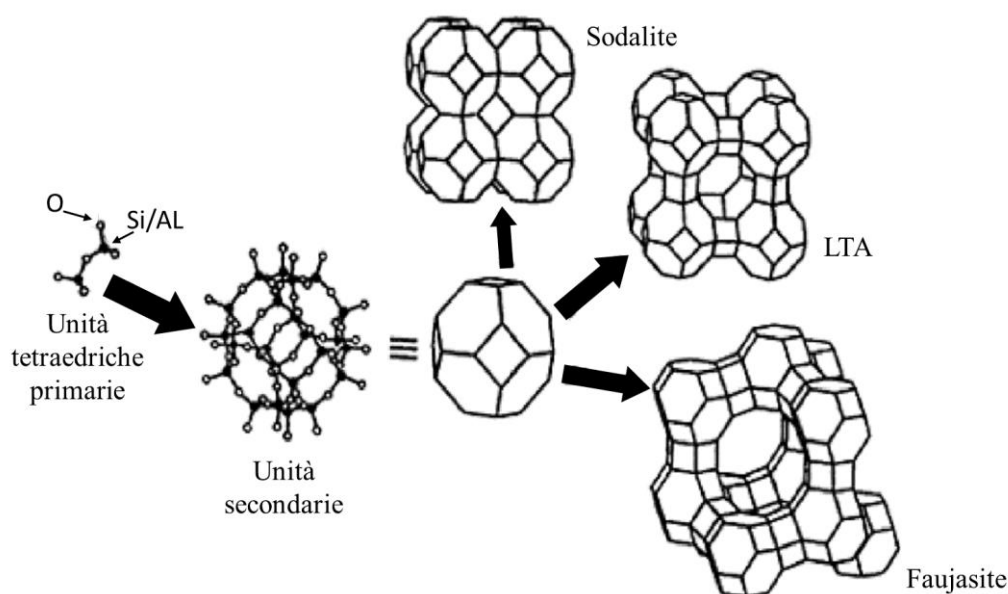


Figura 3.5 Rappresentazione schematica dell'unione di unità tetraedriche primarie per la formazione delle unità tetraedriche secondarie che portano alla formazione dei cristalli che compongono le principali strutture delle zeoliti immagine tratta da Auerbach *et al.*, (2003), con modifiche.

Grazie all'aggregazione secondaria dei tetraedri ogni zeolite possiede una diversa conformazione di canali e dei pori dentro cui possono inserirsi molecole, come l'acqua, e cationi che possano bilanciare le cariche presenti nella struttura (Marler and Gies, 2017). La compatibilità sterica ed energetica garantisce la presenza di cationi preferenziali all'interno delle porosità delle zeoliti (Broach *et al.*, 2012).

Le gabbie e i canali caratteristici della struttura delle zeoliti sono di dimensioni dell'ordine di alcuni angstrom. Grazie a questa caratteristica possono consentire il passaggio a numerose molecole che possiedono diametri molecolari compatibili con le dimensioni dei canali del materiale (Marler and Gies, 2017). La diversa morfologia tra le differenti tipologie di zeoliti può essere ricondotta dalla disposizione degli atomi di ossigeno e delle strutture tetraedriche primarie che si uniscono per formare una struttura più complessa. Le aperture acquistano solitamente la forma di poliedri che possono possedere basi a 6, 8, 10, 12 o 14 lati ai cui vertici sono disposti gli atomi di ossigeno (Martínez and Corma, 2013). In base alla natura morfologica dei canali delle zeoliti è possibile distinguere tali materiali in tre differenti categorie: zeoliti a pori piccoli per canali a 6 o 8 lati; zeoliti a pori medi per canali a 10 lati; zeoliti a pori larghi per canali a 12 o 14 lati (Pálinkó *et al.*, 2013).

3.4 Applicazioni

Grazie alle loro proprietà, che derivano dalla particolare struttura che possiedono, le zeoliti, naturali e sintetiche, trovano largo impiego in numerosi ambiti di vario genere, tra cui le principali sono: processi di scambio ionico; processi di adsorbimento; processi di idratazione e disidratazione; processi di catalisi.

3.4.1 Scambio ionico

Grazie ai legami deboli con cui i cationi extra-strutturali sono legati alla struttura delle zeoliti, questi ultimi possono essere allontanati e sostituiti con altri ioni che possiedano delle dimensioni simili o una compatibile carica elettrica. Questo processo viene definito comunemente scambio ionico ed è largamente applicato per migliorare o modificare alcune caratteristiche delle zeoliti (Inglezakis and Zorpas, 2012; Pálinkó *et al.*, 2013). La capacità di scambio ionico (CEC) è strettamente legata alla quantità di alluminio che è presente nella struttura della zeolite. Infatti, se una zeolite presenta una grande quantità di alluminio nella sua struttura, allora sarà necessario un gran numero di cationi extra-strutturali per bilanciare l'accumulo di carica negativa dovuta ad esso. (Inglezakis and Zorpas, 2012).

Questa capacità di tali materiali può anche essere impiegata per rimuovere alcune sostanze indesiderate da dei substrati di vario tipo come la desalinizzazione delle acque o la rimozione da esse di agenti inquinanti, tra cui metalli pesanti, ioni tossici e ammoniaca (Martínez and Corma, 2013). In questo contesto risulta interessante richiamare all'attenzione la decontaminazione delle acque dagli agenti inquinanti, come metalli pesanti, ioni tossici, ammoniaca e coloranti (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001b; Bae *et al.*, 2013; Colella, 2007; Dosa *et al.*, 2018; Kennedy *et al.*, 2019; Martínez and Corma, 2013; Osmanlioglu, 2006; Pabalan and Bertetti, 2001; Qiu *et al.*, 2009).

3.4.2 Adsorbimento

Le zeoliti, insieme ad altri materiali porosi, come le strutture metallo-organiche, sono tra i migliori adsorbenti organici impiegati per l'adsorbimento dell'anidride carbonica. La particolare struttura porosa delle zeoliti permette l'accesso di alcune molecole selezionate in base alle loro dimensioni, che possono penetrare al suo interno e rimanere bloccate, e allo stesso tempo può precludere l'accesso ad altre molecole troppo grandi per diffondere nei suoi canali (Jha and Singh, 2016).

Tale struttura possiede anche al suo interno dei forti campi elettrici, adsorbendo preferenzialmente molecole con grandi momenti di dipolo e quadrupolo come la CO₂, che instaurano delle interazioni con il materiale rimanendo intrappolate in esso. Inoltre, vari siti attivi nelle zeoliti e le loro particolari strutture porose forniscono un effetto unico e selettivo della forma verso l'adsorbimento di CO₂. Pertanto, le zeoliti sono state ampiamente studiate per la cattura dell'anidride carbonica da correnti gassose contenenti azoto metano e idrogeno in vari processi industriali. Per garantire il massimo delle prestazioni di questi materiali adsorbenti risulta indispensabile che i canali siano liberi e accessibili alle molecole che si intende far adsorbire, di conseguenza è necessario effettuare dei trattamenti che possano rimuovere tutte le molecole indesiderate dal loro interno (Inglezakis and Zorpas, 2012; Li *et al.*, 2009).

3.4.3 Idratazione e disidratazione

La rimozione delle molecole di acqua dalle zeoliti è un processo largamente reversibile che avviene per temperature comprese superiori ai 350 °C e che risulta necessario affinché il materiale possa esprimere il suo potenziale in applicazioni di adsorbimento (Broach *et al.*, 2012; Colella, 2007; Inglezakis and Zorpas, 2012). Questa proprietà può essere impiegata in ambito agricolo per il rilascio controllato dell'umidità e dei fertilizzanti all'interno dei terreni nei campi adibiti alla coltivazione intensiva (Mumpton, 2019).

3.4.4 Proprietà catalitiche

Le zeoliti possono adsorbire delle molecole che vanno a modificare le loro caratteristiche acido/base superficiali, rendendole cataliticamente attive. Infatti, sulla superficie delle zeoliti è possibile individuare due tipologie di siti acidi che possono essere riconosciuti da alcuni elementi caratteristici, i siti acidi di Brønsted e i siti acidi di Lewis. La prima tipologia viene generalmente associata alla presenza di gruppi -OH sulla superficie del materiale, i quali sono in grado di trasferire il protone alle molecole che vengono adsorbite. Invece, la seconda tipologia è dovuta alla presenza di metalli, come lo ione alluminio, all'interno della struttura del materiale. Durante il processo termico di disidratazione delle zeoliti, la perdita di molecole d'acqua può causare una conversione dei siti acidi superficiali da siti acidi di Brønsted a siti acidi di Lewis (Li *et al.*, 2017; Pálincó *et al.*, 2013). Queste caratteristiche acide che possiede la superficie delle zeoliti possono essere sfruttate in applicazioni catalitiche per alcune reazioni chimiche di interesse (Martínez and Corma, 2013). A causa degli elevati standard di efficienza richiesti dal settore industriale, vengono preferenzialmente impiegate le zeoliti sintetiche, mentre quelle naturali sono utilizzate per applicazioni catalitiche di carattere ambientale o biologico (Inglezakis and Zorpas, 2012; Mumpton, 2019).

4. Idrotalciti

L'idrotalcite è un minerale che può essere facilmente frantumato in una polvere bianca simile al talco, ed è stato scoperto in Svezia intorno al 1842. Tale materiale è un idrossi-carbonato di magnesio e alluminio ed è presente in natura sotto forma piastre sfogliate e contorte e/o masse fibrose. Nello stesso momento in cui sono state scoperte le idrotalciti, è stato anche trovato un altro idrossicarbonato misto di magnesio e ferro, che è stato chiamato piroaurite a causa di una somiglianza con l'oro quando riscaldato, e che fu in seguito riconosciuto come iso-strutturale con le idrotalciti e altri minerali contenenti elementi diversi, tutti riconosciuti come aventi caratteristiche simili (Cavani *et al.*, 1991). La formula rapida esatta per l'idrotalcite, di seguito riportata nell'**Equazione 4.1**, è valida anche per gli altri minerali isomorfi, ed è stata presentata da E. Manasse, professore di Mineralogia all'Università di Firenze, nel 1915.



Manasse è stato anche il primo a riconoscere che gli ioni carbonato erano essenziali per questo tipo di struttura (Manasse, 1915). L'opinione attuale a quel tempo, e che persistette per molti anni, era che tali minerali fossero idrossidi misti. Sulla base di indagini a raggi X, Aminoff e Broome riconobbero l'esistenza di due politipi di idrotalciti, il primo con simmetria romboedrica e il secondo con simmetria esagonale, che è stata chiamata manasseite in onore di Manasse (Aminoff and Broome, 1930). È stato necessario attendere l'articolo di Frondel, pubblicato nel 1941, prima che le interrelazioni tra i diversi minerali e le loro reali costituzioni fossero generalmente riconosciute (Frondel, 1941). La confusione e l'incertezza erano dovute alla mancanza di dati cristallografici adeguati, che, a loro volta, erano il risultato della composizione complessa e insolita di questi minerali, nonché del fatto che i documenti di Manasse, Aminoff e Broome passarono quasi inosservati (Cavani *et al.*, 1991).

La struttura dei composti idrotalciti (hydrotalcite-like compounds, HTlc) è stata chiarita per la prima volta da Allmann *et al.*, per il sistema CO₃-Mg-Fe (piroaurite e sjögrenite) e da Brown *et al.* per il sistema CO₃-Mg-Al (idrotalcite e manasseite) (Allmann *et al.*, 1966; Allmann, 1968; Brown *et al.*, 1967; Gastuche *et al.*, 1967). Tale struttura può essere visualizzata come costituita da strati ottaedrici di tipo brucite (un idrossido di magnesio) in cui i cationi M³⁺ sostituiscono parzialmente i cationi M²⁺. La carica positiva degli strati ottaedrici risultante da questa sostituzione è bilanciata da anioni Aⁿ⁻ disposti in strati alternati a quelli ottaedrici, come rappresentato in **Figura 4.1** (Cantrell *et al.*, 2005). Questi interstrati sono costituiti da anioni e molecole d'acqua che riempiono tutti i siti disponibili. Il posizionamento delle unità ripetute costituito da uno strato ottaedrico e da un interstrato può essere disposto in due modi diversi, e può dare origine a due politipi per ogni composizione chimica. La prima configurazione possiede una cella unitaria romboedrica contenente tre unità di ripetizione impilate, come ad esempio piroaurite e idrotalcite. L'altra configurazione possiede una cella unitaria esagonale contenente due unità di ripetizione impilate, come ad esempio sjögrenite e manasseite. La topologia locale del legame strato-interstrato è la stessa per i due politipi, con la differenza confinata alle interazioni tra gli strati a lunga distanza (Bellotto *et al.*, 1996).

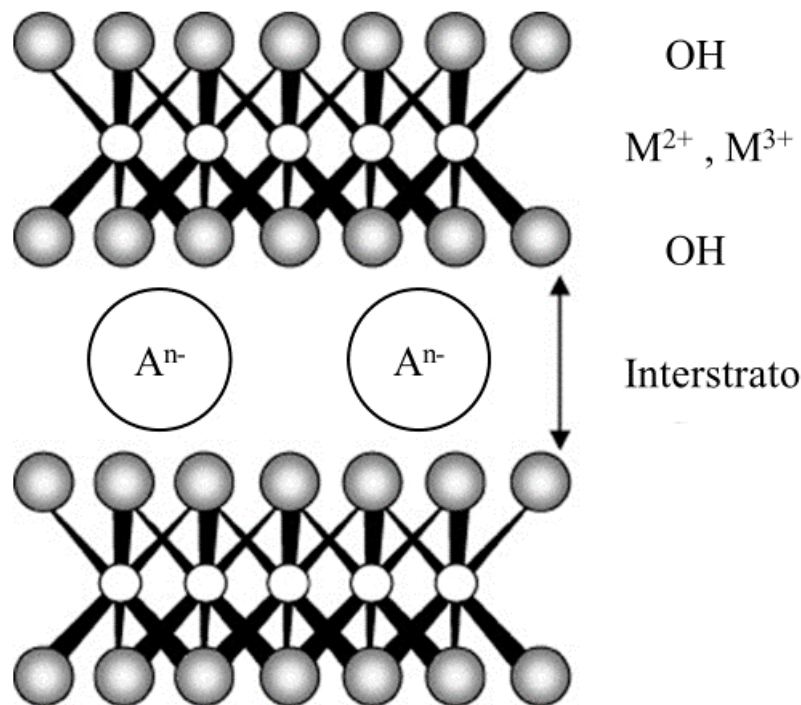


Figura 4.1 Struttura dell'idrotalcite che mostra gli strati ottaedrici di tipo brucite e gli anioni presenti nell'interstrato, tratta da Cantrell *et al.*, (2005), con modifiche.

4.1 Proprietà chimico-fisiche

Le idrotalciti appartengono alla grande classe delle argille anioniche, idrossidi misti stratificati naturali e sintetici contenenti anioni scambiabili, e sono di natura meno conosciuta e diffusa delle argille cationiche. Il termine idrotalcite viene utilizzato anche come nome di riferimento per molti altri composti isomorfi e politipici. Le idrotalciti vengono utilizzate anche senza particolari pretrattamenti, ma sono principalmente impiegate dopo un processo di calcinazione, a circa 350 °C, che ne migliora notevolmente le proprietà. Le proprietà più interessanti delle idrotalciti, ottenute dopo il trattamento di calcinazione, sono le seguenti (Cavani *et al.*, 1991):

- Area superficiale elevata;
- Proprietà basiche;
- Formazione di miscele omogenee di ossidi di dimensioni cristalline molto ridotte, stabili ai trattamenti termici, che per riduzione formano cristalliti metallici piccoli e termicamente stabili;
- 'Effetto memoria', che permette la ricostruzione, in condizioni miti di temperatura, della struttura dell'idrotalcite originale quando si mette a contatto il prodotto del trattamento termico con soluzioni acquose contenenti vari anioni.

4.1.1 Proprietà basiche

Le proprietà basiche vengono mostrate per il prodotto della decomposizione delle idrotalciti con formula $MgAlCO_3$. Le proprietà basiche di MgO sono state riconosciute molto tempo fa, e sono state attribuite ai siti basici superficiali O^{2-} (siti basici forti), agli O^- situati vicino ai gruppi idrossilici (siti basici medio-forti) e ai gruppi $-OH$ (siti basici deboli) (Clausen *et al.*, 1986). Nakatsuka *et al.* sostenevano la presenza di forti siti basici nelle idrotalciti calcinate a 450 °C,

relativi all'ossigeno. Infatti, il catalizzatore era risultato avvelenato da CO₂ e H₂O, mentre i gruppi di base -OH non lo erano.

Secondo gli autori l'alluminio svolge un ruolo fondamentale nel contribuire alla comparsa di forti siti basici nel composto preparato dalla decomposizione dell'idrotalcite, siccome MgO da solo non ha mostrato una basicità così forte, né alcuna attività di polimerizzazione. Gli stessi autori hanno esaminato l'effetto del rapporto Mg/Al nell'idrotalcite sulla forza di basicità. Con il loro studio hanno determinato la quantità di siti acidi per titolazione con butilamina e la quantità di siti di base per titolazione con acido benzoico nel benzene. Il numero di siti basici incrementa all'aumentare del rapporto Mg/Al, mentre il numero di siti acidi decresce (Nakatsuka *et al.*, 1979).

4.1.2 Formazione di piccoli cristalliti metallici termicamente stabili

Il fatto che i composti idrotalciti siano buoni precursori dei catalizzatori di reforming a base di nichel è stato attribuito, già nel primo brevetto, alla formazione di cristalliti di nichel termicamente stabili (Bröker *et al.*, 1972). Il modello più ampiamente accettato per spiegare questo effetto è quello proposto per la prima volta da Puxley *et al.*, i quali introdussero per primi il concetto di para-cristallinità (Wright *et al.*, 1982).

Lo stato para-cristallino è uno stato intermedio tra uno cristallino e uno amorfo, ed è il risultato della presenza di difetti che inibiscono la ricristallizzazione (**Figura 4.2 a**); questi difetti possono essere prodotti introducendo ioni o molecole estranee nel reticolo (**Figura 4.2 b**). La possibilità di formare tali imperfezioni inibitorie della ricristallizzazione è legata al metodo di preparazione e alla natura del precursore (Puxley *et al.*, 1983).

Secondo Puxley *et al.*, dopo la decomposizione dei composti idrotalciti si forma una fase metastabile, che contiene sia nichel che alluminio in una configurazione a scatola chiusa. Dopo la riduzione i gruppi di alluminati rimangono intrappolati all'interno dei cristalliti di nichel, creando centri di insolita reattività (Puxley *et al.*, 1983; Wright *et al.*, 1982). In accordo con questo, Fischer *et al.* hanno proposto che i centri caratterizzati da una maggiore reattività si sono venuti a formare sulla superficie dei cristalli para-cristallini (Fischer *et al.*, 1980). La disattivazione del catalizzatore con un aumento della granulometria è stata attribuita alla graduale rimozione dei difetti, e non alla crescita e alla migrazione dei cristalliti di nichel (Puxley *et al.*, 1983). Nel caso del sistema Ni-Al la para-cristallinità è stata rivelata dall'analisi dell'ampliamento della linea nei modelli di diffrazione neutronica del tempo di volo (Wright *et al.*, 1982). Anche la tecnica dei raggi X rappresenta un valido strumento per tale studio, ma è meno sensibile ed estremamente dispendiosa in termini di tempo (Fischer *et al.*, 1980). Sempre secondo Puxley *et al.*, l'ampliamento della linea può essere dovuto a diversi motivi: per la diminuzione delle dimensioni del cristallo; per fenomeni di deformazione; a causa della para-cristallinità. In quest'ultimo caso, l'ampliamento osservato è proporzionale alla radice quadrata dell'ordine della riflessione (Puxley *et al.*, 1983; Wright *et al.*, 1982).

L'ampio grado di interazione tra gli ossidi di nichel e alluminio, preparati per co-precipitazione, non consente di distinguere tra un supporto e la fase attiva. Perciò l'interazione metallo/supporto, anche nei catalizzatori ridotti, risulta essere molto estesa e di natura intracristallina. Questa sembra essere una caratteristica tipica dei catalizzatori co-precipitati, come i catalizzatori Fe,Al per la sintesi dell'ammoniaca, i catalizzatori Cu-Zn-Al per la sintesi del metanolo, così come Ni-Al per il reforming (Cavani *et al.*, 1991). Sulla base di queste considerazioni, Puxley *et al.* hanno suggerito che ogni volta che viene utilizzata la via di co-precipitazione, deve essere presa in considerazione la possibilità della presenza del fenomeno di para-cristallinità nel catalizzatore finale (Puxley *et al.*, 1983).

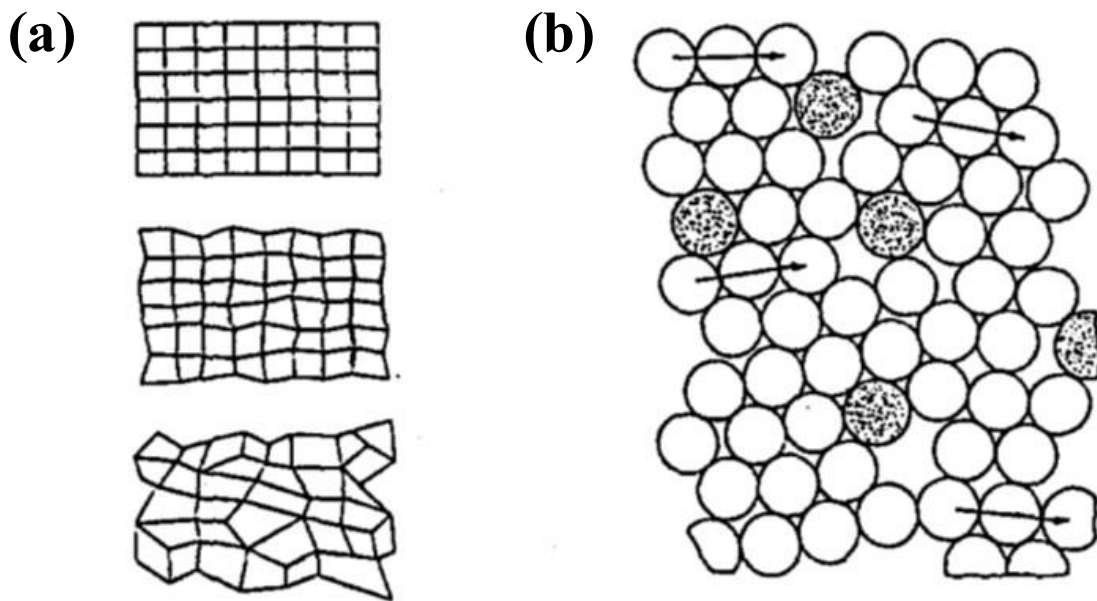


Figura 4.2 (a) Rappresentazione schematica dei reticoli: cristallino (in alto), para-cristallino (al centro) e amorfo (in basso). (b) Gruppi di alluminati come difetti puntuali casuali che producono stress locali e cellule reticolari distorte. Immagine tratta da Puxley *et al.* (1983), con modifiche.

4.1.3 Effetto memoria

Con il termine ‘effetto memoria’ si intende la capacità dei campioni ottenuti per decomposizione del precursore di tipo idrotalcite, contenente un anione volatile come il carbonato, di ricostituire la struttura stratificata originale per mezzo dell’adsorbimento di vari anioni o, semplicemente, con l’esposizione all’aria (Miyata, 1975; Sato *et al.*, 1986).

Questa proprietà dipende fortemente dalla temperatura di riscaldamento e scompare per temperature maggiori di 450-600 °C, in funzione della composizione (Moore, 1971; Bish and Livingstone, 1981). Essa può essere interpretata tenendo conto del meccanismo di decomposizione termica dei precursori di tipo idrotalcite (Miyata, 1975; Mascolo and Marino, 1980; Reichle, 1986; Sato *et al.*, 1986; Sato *et al.*, 1988). Infatti, la decomposizione termica di questi precursori avviene generalmente in due fasi, con una perdita preliminare delle molecole di acqua interstiziali ad una temperatura di circa 200 °C. Inoltre, il riscaldamento da 277 °C a 450 °C porta alla contemporanea perdita di gruppi idrossilici e carbonato, come acqua e anidride carbonica, dando origine a soluzioni di ossidi solidi misti. Tuttavia, viene riportato che, per il sistema Mg-Al, quest’ultimo riscaldamento non ha causato alcun cambiamento nella morfologia cristallina, né alcuna esfoliazione della struttura stratificata (Reichle *et al.*, 1986). Pertanto, è stato possibile mantenere una microstruttura lamellare dopo una decomposizione termica, e in seguito è stato possibile effettuare la ricostituzione dei precursori di tipo idrotalcite (Sato *et al.*, 1988).

4.2 Applicazioni

Le idrotalciti hanno attirato un interesse crescente a causa delle loro potenziali applicazioni in numerosi ambiti, ad esempio possono essere impiegate come adsorbenti per la cattura della CO₂, scambiatori di ioni, materiali ignifughi, catalizzatori di base e precursori di ossidi ben miscelati per varie applicazioni catalitiche (Climent *et al.*, 2010; Hutson and Attwood, 2008; Manzi-Nshuti *et al.*, 2008; Montanari *et al.*, 2010; Nyambo *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2008; Reijers *et al.*, 2006; Takagaki *et al.*, 2010; Wang *et al.*, 2010a; Wang *et al.*, 2010b; Wang *et al.*, 2011a; Wang *et al.*, 2011b; Wang *et al.*, 2012). Una rappresentazione schematica di alcune di tali applicazioni viene mostrata nella **Figura 4.3** (Cavani *et al.*, 1991).

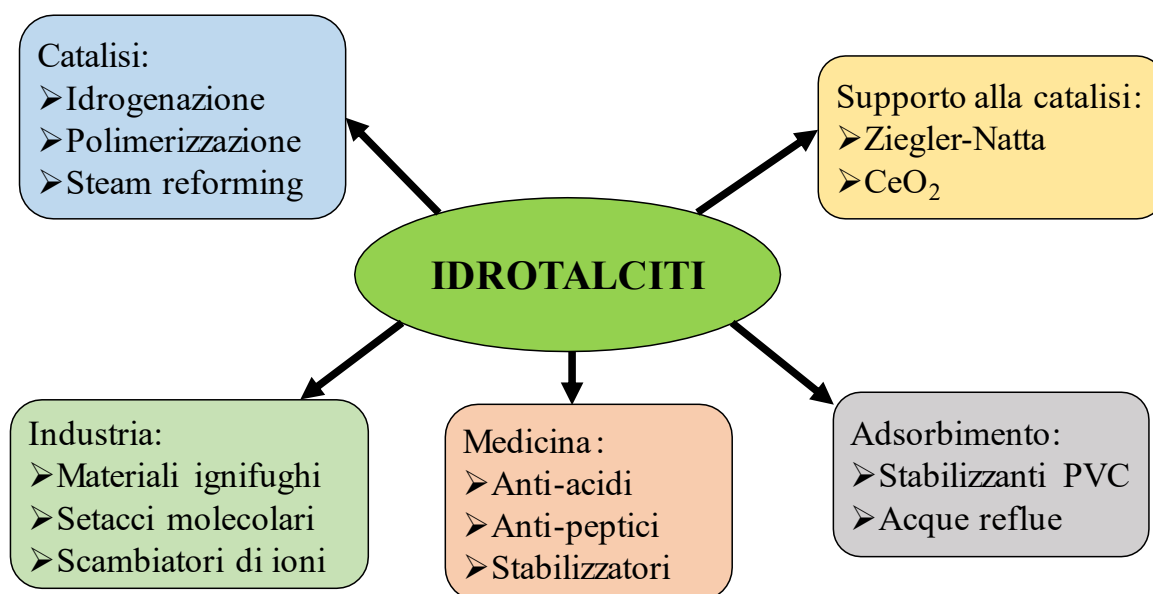


Figura 4.3 Rappresentazione schematica delle possibili applicazioni delle idrotalciti, immagine tratta da Cavani *et al.*, (1991), con modifiche.

4.2.1 Applicazioni farmaceutiche

L'applicazione principale delle idrotalciti in ambito farmaceutico è come agente per il trattamento delle ulcere peptiche, e se ne prevede un aumento della domanda in futuro (Hem *et al.*, 1982; Linke, 1985; Miyata, 1977; Miyata, 1981; Miyata, 1985b). Un metodo efficace per il trattamento delle ulcere gastriche è inibire l'azione dell'acido cloridrico e della pepsina nel succo gastrico. Un buon antiacido dovrebbe essere caratterizzato da: un effetto neutralizzante rapido; una potenza tamponante per il succo gastrico nell'intervallo di pH da 3 a 5, al fine di evitare che il pH diventi troppo alcalino; un'attività stabile, anche in presenza degli altri componenti del succo gastrico. Inoltre, un agente anti-peptico deve inibire l'attività della pepsina, che è principalmente responsabile dell'insorgenza dell'ulcera peptica, così come del suo cambiamento in una condizione cronica (Cavani *et al.*, 1991).

L'elevata attività anti-peptica dell'idrotalcite può essere attribuita sia all'adsorbimento della pepsina caricata negativamente, che possiede un punto isoelettrico a circa pH 2, sulla superficie dell'idrotalcite caricata positivamente, sia alla bufferizzazione del pH ad un valore di circa 4 per lungo tempo (Miyata, 1977; Pawlaczyk *et al.*, 1985).

Inoltre, la capacità di assorbimento dei composti idrotalciti è stata utilizzata per la creazione di prodotti antinfiammatori, sostituendo il carbonato con acido salicilico o per stabilizzare i derivati dell'isocarbostyryl, utilizzati nel trattamento terapeutico delle malattie cardiache, riducendone fortemente la degradazione (Miyata, 1977; Ueno and Kuhota, 1987). Tuttavia, questa capacità di adsorbimento può essere associata ad effetti negativi nell'uso concomitante con agenti anticolinergici e/o citoprotettivi (Nobuhara *et al.*, 1985; Ozdemir *et al.*, 1986).

Infine, devono essere riportati l'impiego delle idrotalciti contenenti ferro nel trattamento delle carenze di ferro e l'impiego di idrotalciti per la preparazione di unguenti o di creme per la protezione della pelle danneggiata (Kyowa Chem. Ind. Co., 1985; Lion Corp., 1985; Nobuo and Masaru, 1986).

4.2.2 Scambio ionico e adsorbimento

Le idrotalciti possono essere utilizzate come scambiatori di ioni grazie all'accessibilità della regione interstrato, che dipende dalla natura dell'anione presente al suo interno (Cavalcanti *et al.*, 1987; Miyata, 1983; Reichle, 1986; Sato and Shimada, 1987). Tali materiali mostrano una capacità di scambio di circa 2-3 meq/g, un valore simile a quello delle resine scambiatrici, ma sono caratterizzate da una maggiore resistenza alla temperatura (Dent *et al.*, 1945; Reichle, 1986). Le idrotalciti possono quindi essere utilizzate come scambiatori di ioni in alcune applicazioni ad alta temperatura, come, per esempio, nel trattamento dell'acqua di raffreddamento dei reattori nucleari (Miyata, 1985a).

Un'altra applicazione delle idrotalciti molto interessante e largamente studiata riguarda l'adsorbimento della CO₂ in correnti gassose. I risultati pubblicati riguardo l'adsorbimento di anidride carbonica sulle idrotalciti suggeriscono che i materiali di questa famiglia possono essere impiegati per la separazione e la cattura utilizzando tecnologie di adsorbimento anche ad alte temperature (Hutson *et al.*, 2004; Mao *et al.*, 1993; Yong *et al.*, 2001; Yong *et al.*, 2002). Il risultato più interessante, riportato da Yong *et al.* è che la capacità di adsorbimento di anidride carbonica segue la tendenza mostrata nell'**Equazione 5.2**, in cui Q_T indica la capacità di adsorbimento a 1 atm e temperatura T, in °C (Yong *et al.*, 2001).

$$Q_{300} > Q_{20} > Q_{200} \quad (5.2)$$

Gli autori hanno suggerito che questo comportamento è dovuto ad una diminuzione dello spazio dell'interstrato tra temperatura ambiente e 200 °C, con una conseguente riduzione dello spazio vuoto, inibendo la capacità di adsorbimento della CO₂. Gli autori hanno inoltre riportato che, alla temperatura di 300 °C, la deidrossilazione e la decarbonizzazione dell'idrotalcite causano modifiche strutturali che donano una maggiore porosità e di conseguenza una maggiore capacità di adsorbimento per l'anidride carbonica (Yong *et al.*, 2001).

Altri autori hanno dimostrato che l'impiego di sali alcali come promotori può aumentare sia la capacità di adsorbimento che la stabilità delle idrotalciti come materiali adsorbenti (Ding and Alpay, 2000; Hufton *et al.*, 2004; Mayorga *et al.*, 2001). In altri articoli vengono riportati alcuni miglioramenti che è possibile applicare al materiale per migliorarne le prestazioni, come l'aggiunta di piccole quantità di elementi di terre rare alla struttura dell'idrotalcite (White *et al.*, 2003).

5. Adsorbimento della CO₂

In questo capitolo sono stati presi in considerazione molti dei fattori che influenzano la capacità delle zeoliti e delle idrotaciti di catturare e trattenere la molecola di CO₂.

5.1 Fattori che influenzano l'adsorbimento della CO₂ nelle zeoliti

La capacità di adsorbimento delle zeoliti, naturali e sintetiche, dipende da diversi fattori, tra cui le dimensioni, la distribuzione e il numero dei cationi extra-strutturali presenti nella loro struttura, il rapporto Si/Al, le dimensioni e la forma dei loro pori, la polarità e le dimensioni delle molecole che vengono adsorbite, la presenza di acqua, altri gas e carbonati sulla loro superficie. Anche le condizioni operative, come pressione e temperatura, sono importanti fattori che influenzano la capacità di adsorbimento di questi materiali (Bonenfant *et al.*, 2008).

5.1.1 Presenza dei cationi extra-strutturali

All'interno della struttura delle zeoliti sono presenti numerosi cationi extra-strutturali che bilanciano la carica negativa del materiale. Questi ultimi donano alle zeoliti delle proprietà proprietà basiche che permettono la formazione di interazioni con molecole acide, o debolmente acide, aumentando la densità elettronica presente all'interno della struttura. La forza basica che possiedono i siti attivi presenti sulla superficie delle zeoliti è collegata alla tipologia dei cationi extra-strutturali scambiati, e aumenta con l'elettropositività di questi ultimi. Alcuni studi presenti in letteratura hanno riportato che la forza basica delle zeoliti aumenta in base alla presenza del catione extra-strutturale nella sua struttura seguendo quanto schematizzato nell'**Equazione 5.1** (Bonenfant *et al.*, 2008; Pálincó *et al.*, 2013).



Questa equazione rappresenta una scala di polarità. Maggiore è il potere polarizzante del catione presente nella struttura maggiore risulta la forza basica che possiedono i siti attivi superficiali. Il potere polarizzante dei cationi risulta essere inversamente proporzionale alle dimensioni e pertanto, minori sono le dimensioni degli ioni, maggiore sarà il loro potere polarizzante (Bonenfant *et al.*, 2008; Cotton *et al.*, 1988; Hernández-Huesca *et al.*, 1999; Huang and Kaliaguine, 1992; Tsuji *et al.*, 1991). Questa caratteristica può risultare di interesse applicativo, siccome la molecola di anidride carbonica, essendo debolmente risulta maggiormente attratta da un materiale che possiede un'elevata forza basica. Quest'ultima, e di conseguenza la capacità di adsorbimento della CO₂, delle zeoliti potrebbero essere aumentata in modo significativo anche attraverso dall'inclusione nella struttura di ossidi metallici alcalini (Bonenfant *et al.*, 2008).

Un'altra caratteristica che influenza la capacità di adsorbimento delle zeoliti è collegata al rapporto Si/Al. In letteratura è stato riportato che la capacità di adsorbimento e la selettività delle zeoliti per le molecole polari aumenta in maniera inversamente proporzionale rispetto a tale rapporto (Calleja *et al.*, 1998). Questo effetto risulta amplificato da molecole che presentano un grande momento polare. Questo fenomeno è stato ricollegato all'aumento del campo elettrico presente nei pori delle zeoliti, e che viene indotto da un numero crescente di siti carichi presenti sulla loro superficie. Inoltre, la forza polarizzante delle zeoliti migliora

all'aumentare del contenuto degli ioni Al^{3+} , siccome la presenza di questi porta ad una maggior quantità di cationi che possono essere scambiati (Laspéras *et al.*, 1996). Perciò, a bassa pressione, le zeoliti che possiedono un piccolo valore del rapporto Si/Al possiedono una migliore selettività e una maggiore capacità di adsorbimento nei confronti di molecole polari come la CO_2 . Questo fenomeno potrebbe essere spiegato dal fatto che la polarità delle molecole adsorbite ricopre un fattore più importante, a vantaggio del loro adsorbimento, quando è presente un grande campo elettrico all'interno dei pori delle zeoliti (Bonenfant *et al.*, 2008).

5.1.2 Dimensione dei pori

La dimensione dei pori delle zeoliti è un'altra caratteristica che potrebbe influenzare la capacità di adsorbimento di anidride carbonica. Infatti, la dimensione dei pori deve essere appropriata affinché sia consentito alle molecole che si intende catturare di penetrare all'interno della struttura delle zeoliti. La relazione tra la capacità di cattura della CO_2 delle zeoliti e la dimensione dei loro pori dipende dalla pressione con cui viene effettuato l'adsorbimento. Infatti, a basse pressioni, la quantità di molecole adsorbite risulta più elevata all'interno dei pori più piccoli, mentre si ottiene una maggiore quantità di molecole all'interno dei pori più grandi se si opera l'adsorbimento ad alta pressione (Samios *et al.*, 2000). Alle basse pressioni, le molecole adsorbite occupano in modo preferenziale le posizioni energeticamente più favorevoli, corrispondenti a quelle in cui le interazioni tra le molecole sono inferiori rispetto alle interazioni tra le molecole e i siti attivi superficiali (Bonenfant *et al.*, 2008).

5.1.3 Presenza di acqua

All'interno delle zeoliti è spesso contenuta una notevole quantità di molecole di acqua. Queste molecole occupano numerosi siti attivi superficiali limitando notevolmente la capacità adsorbente del materiale (Brandani and Ruthven, 2004). Oltre ad avere un effetto inibitore, le molecole d'acqua, grazie al notevole momento dipolo che possiedono, possono causare una distorsione del campo elettrico presente nella struttura delle zeoliti. Questo effetto causerebbe una notevole perdita di efficienza della capacità di cattura del materiale nei confronti dell'anidride carbonica (Bonenfant *et al.*, 2008). A tale riguardo risulta necessario utilizzare dei pretrattamenti termici al fine di rimuovere le molecole di acqua prima di poter utilizzare le zeoliti in impieghi di cattura della CO_2 .

5.1.4 Caratteristiche della molecola di CO_2

La molecola di anidride carbonica presenta un accoppiamento di due dipoli elettrici disposti vicini, uno contro l'altro, che formano un momento quadripolare (**Figura 5.1**). Le molecole che presentano un momento di questo genere interagiscono solitamente in modo forte con il campo elettrico generato dai cationi presenti all'interno della struttura delle zeoliti, permettendogli un facile ingresso all'interno dei loro canali (Laspéras *et al.*, 1996).

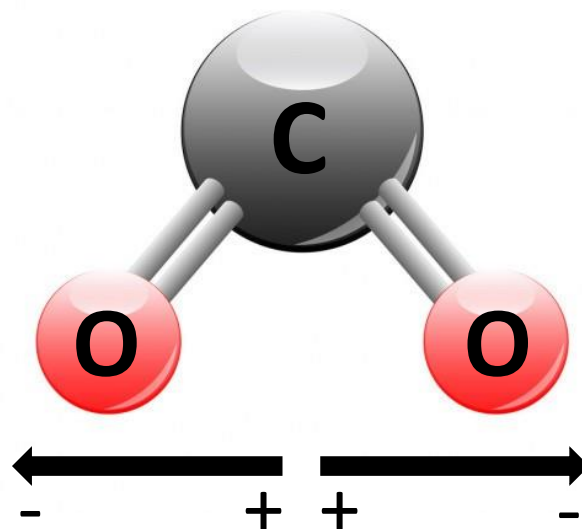


Figura 5.1 Distribuzione delle cariche nella molecola di anidride carbonica, immagine tratta da <http://depositphotos.com/2461217/stock-photo-co2-carbon-dioxide-molecule.html>, con modifiche.

In numerosi lavori è stato osservato che un gran numero di zeoliti, tra cui 13X, Na-LTA, Ca-LTA e clinoptilolite, adsorbono selettivamente la CO_2 in presenza di azoto e altri gas contenuti in correnti gassose (Choudhary *et al.*, 1995; Dunne *et al.*, 1996; Goj *et al.*, 2002; Katoh *et al.*, 2000; Pakseresht *et al.*, 2002). Questa selettività è stata attribuita ad un rafforzamento delle interazioni tra le molecole di anidride carbonica rispetto a quelle di azoto e il campo elettrico delle zeoliti, causato dal momento quadrupolare della molecola di CO_2 , che possiede un valore di $-1.43 \times 10^{13} \text{ cm}^2$, risultando essere tre volte superiore rispetto al valore di quello della molecola di azoto (Bonenfant *et al.*, 2008).

Anche la dimensione delle molecole adsorbite sembra giocare un ruolo importante nel loro adsorbimento sulle zeoliti. Infatti, la porosità delle cavità delle zeoliti rappresenta un fattore selettivo per le molecole adsorbite. Ad esempio, varie tipologie di zeoliti possono adsorbire solo le molecole che possiedono diametro cinetico con un valore massimo compreso tra 3.5 Å e 4.3 Å, perciò l'adsorbimento della CO_2 , che possiede un diametro di 3.3 Å, non risulta limitato da questo fattore sterico (Breck, 1974; Dunne *et al.*, 1996; Hayhurst, 1980; Hernández-Huesca *et al.*, 1999).

Nel caso di diverse tipologie di zeoliti, l'adsorbimento dell'anidride carbonica può essere accompagnato dalla formazione di composti molto stabili sulla loro superficie, chiamati carbonati. La formazione di tali composti può essere associata all'interazione della molecola di CO_2 con gli atomi di ossigeno che legano gli atomi di alluminio e silicio nella struttura delle zeoliti (Dorskocil and Davis, 1999; Gallei and Stumpf, 1976; Jacobs *et al.*, 1973; Ward and Habgood, 1966). La presenza dei carbonati può rappresentare la causa di un'ostruzione delle porosità del materiale, che comporterebbe una diminuzione della capacità di adsorbimento della zeolite. Inoltre, può anche verificarsi la formazione di alcune interazioni direttamente tra la molecola di CO_2 e i carbonati presenti sulla superficie del materiale. Questo fenomeno causerebbe un notevole peggioramento della capacità adsorbente della zeolite nei confronti dell'anidride carbonica (Angell and Howell, 1969)

5.1.5 Pressione e temperatura

Numerose ricerche condotte impiegando diverse tipologie di zeoliti hanno dimostrato l'effetto della pressione e della temperatura sul processo di adsorbimento della CO₂ (Brandani and Ruthven 2004; Calleja *et al.*, 1998; Dunne *et al.*, 1996; Harper *et al.*, 1969; Hernández-Huesca *et al.*, 1999; Katoh *et al.*, 2000; Khelifa *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2002; Pakseresht *et al.*, 2002; Tin *et al.*, 2005). In generale, la capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica sulle zeoliti aumenta all'aumentare della sua pressione parziale, e diminuisce con l'aumentare della temperatura. I risultati ottenuti da Yucel *et al.* nel loro studio hanno mostrato che si ottiene un incremento della diffusione di anidride carbonica nelle zeoliti Na-LTA e Ca-LTA con un aumento della pressione parziale (Yucel *et al.*, 1980). Inoltre, i dati ottenuti da Akten *et al.* hanno mostrato che la selettività della zeolite Na-LTA per la molecola di CO₂, in presenza di N₂ e H₂, diminuisce leggermente quando la sua pressione nella fase gassosa aumenta. Questa diminuzione della selettività risulta essere più marcata quando sono presenti nella fase gassosa delle molecole di un altro gas, più piccole di quelle dell'anidride carbonica (Akten *et al.*, 2003). L'effetto della pressione sull'adsorbimento della CO₂, come detto in precedenza, potrebbe essere attribuito al fatto che le quantità adsorbite di quest'ultima sono direttamente proporzionali alla densità cationica nei pori zeoliti alle basse pressioni, mentre il volume dei pori svolge un ruolo importante alle pressioni più elevate (Hasegawa *et al.*, 2001; Samios *et al.*, 2000).

Il peggioramento delle prestazioni del processo dell'adsorbimento di anidride carbonica, all'aumentare della temperatura, può essere ricollegato alla natura esotermica di tale processo (Bonenfant *et al.*, 2008). Inoltre, tale capacità risulta ulteriormente ostacolata da un aumento dell'agitazione termica dovuto all'incremento della temperatura. Infatti, questa maggior agitazione termica si traduce in un aumento della mobilità delle molecole nelle cavità delle zeoliti, con una conseguente diminuzione delle interazioni adsorbente (zeolite) - adsorbato (CO₂). In questo modo risulta molto più difficoltoso per il materiale attrarre sui suoi siti superficiali la molecola da catturare, ottenendo così una minore capacità di adsorbimento (Khelifa *et al.*, 2001).

5.2 Fattori che influenzano l'adsorbimento della CO₂ nelle idrotalciti

Le idrotalciti sono considerate ottimi materiali adsorbenti a causa dell'elevatissima selettività che possiedono nei confronti dell'anidride carbonica. Questo le rende adatte per l'impiego nei vari processi industriali di cattura della CO₂ (Halabi *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2007a; Lee *et al.*, 2007b; Othman *et al.*, 2006a).

In generale, la bassa capacità di adsorbimento delle idrotalciti rispetto ad altri materiali adsorbenti solidi è una sfida importante per le loro applicazioni pratiche. È stato dimostrato che le idrotalciti intrappolano l'anidride carbonica attraverso l'adsorbimento sia fisico che chimico (Bhatta *et al.*, 2015). L'adsorbimento fisico predomina a bassa temperatura (inferiore a 100 °C), e quindi la capacità di adsorbimento diminuisce all'aumentare della temperatura (Leon *et al.*, 2010). Per quanto riguarda l'adsorbimento chimico, la capacità di adsorbimento di equilibrio mostra spesso il massimo o il minimo a diverse temperature (Ebner *et al.*, 2006; Singh *et al.*, 2009). La capacità di adsorbimento aumenta anche all'aumentare della pressione e non è influenzata dalla concentrazione di CO₂ presente nella corrente gassosa (Reddy *et al.*, 2008b). Poiché l'anidride carbonica è di natura acida, il suo adsorbimento sulle idrotalciti è fortemente regolato dalle proprietà basiche di questi materiali. Il numero di siti basici superficiali e la forza basica delle idrotalciti dipendono dal loro pretrattamento, dalla composizione chimica e dal metodo di sintesi (Bhatta *et al.*, 2015).

5.2.1 Presenza di impurità ed acqua

La presenza di alcune impurità all'interno dei canali delle idrotalciti può comprometterne le prestazioni per quanto riguarda la capacità di adsorbimento di anidride carbonica. Secondo lo studio di Singh *et al.* la presenza di ammoniaca nella corrente gassosa non influisce sulla capacità di adsorbimento della CO₂ sulle idrotalciti (Singh *et al.*, 2009). Tuttavia, secondo il lavoro svolto da Reddy *et al.*, le idrotalciti sono anche in grado di assorbire SO₂ in modo irreversibile e preferenziale per formare solfiti e solfati, anche a bassa concentrazione (circa 0.1%). Ciò implica che è necessario effettuare la rimozione di tale sostanza dalla corrente gassosa prima che da quest'ultima venga adsorbita l'anidride carbonica presente utilizzando delle idrotalciti (Reddy *et al.*, 2008a).

Numerosi studi hanno dimostrato che la presenza di acqua nella corrente gassosa che si vuole trattare può incrementare la capacità di adsorbimento di anidride carbonica delle idrotalciti (circa 10-17%), in un intervallo di temperatura compreso fra 200 °C e 400 °C, e nell'intervallo di pressione compreso fra 1 bar e 3.5 bar (Ding and Alpay, 2000; Reddy *et al.*, 2008b). Inoltre, la presenza di acqua può anche migliorare la stabilità delle idrotalciti ritardando il loro tasso di disattivazione (Bhatta *et al.*, 2015).

5.2.2 Pretrattamento termico

Le idrotalciti in quanto tali non sono buoni materiali adsorbenti per la rimozione della CO₂ a causa delle scarse proprietà basiche e della presenza di entità, all'interno delle loro porosità, che ostacolano l'adsorbimento. Pertanto, per renderli più performanti, vengono sottoposti a trattamento termico, così da ottenere una soluzione solida mista metastabile quasi amorfa nota come ossidi doppi stratificati. Le idrotalciti subiscono diverse fasi di transizione durante la decomposizione termica. Queste transizioni dipendono da molti fattori come la natura e le quantità relative di cationi, il tipo di anioni, la cristallinità, il metodo di sintesi e il profilo sperimentale del trattamento termico (Bhatta *et al.*, 2015).

Esistono numerosi articoli di diversi ricercatori che hanno sistematicamente studiato la decomposizione termica delle idrotalciti Mg-Al (Hutson *et al.*, 2004; Leon *et al.*, 2010; Othman *et al.*, 2006b; Reddy *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010b). Da questi studi si può concludere, salvo poche variazioni riguardo l'intervallo di temperatura, che le idrotalciti Mg-Al mostrano quattro fasi di decomposizione che portano alla formazione di una struttura di ossidi misti di MgO e Al₂O₃. Questi passaggi possono essere riassunti come segue. La prima fase prevede il desorbimento delle molecole d'acqua presenti nell'interstrato ad una temperatura compresa fra 100 °C e 200 °C. Nella seconda fase, vengono separati i gruppi -OH che erano legati agli ioni Al³⁺, in un intervallo di temperatura compreso fra 200 °C e 300 °C. Mentre la terza fase comporta la perdita dei gruppi -OH legati a Mg²⁺, in un intervallo di temperatura compreso fra 250 °C e 450 °C. Nella quarta fase tutti gli ioni carbonato subiscono la decomposizione per produrre ossidi misti di MgO e Al₂O₃, in un intervallo di temperatura compreso fra 400 °C e 600 °C (Bhatta *et al.*, 2015).

Pertanto, da queste considerazioni si evince che la temperatura di calcinazione influisce sulla capacità di adsorbimento delle idrotalciti, in quanto presentano caratteristiche strutturali diverse nelle diverse fasi della decomposizione termica. Infatti, esiste una temperatura di calcinazione ottimale per ogni diversa tipologia di idrotalcite (Bhatta *et al.*, 2015). La maggior parte degli studi ha dimostrato che la temperatura di calcinazione ottimale per le idrotalciti Mg-

Al sia di 400 °C, temperatura in cui si instaura un equilibrio ottimale tra area superficiale e numero di siti attivi (Gallastegui *et al.*, 2012a; Reddy *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2010b).

5.2.3 Composizione chimica

Le proprietà adsorbenti delle idrotalciti sono influenzate dal rapporto tra gli ioni metallici M^{2+}/M^{3+} , dal tipo di catione e dal tipo di anione (Hutson and Attwood, 2008). L'anione influenza la cristallinità e la dimensione dello spazio dell'interstrato dell'idrotalcite (Bhatta *et al.*, 2015). Ad esempio, Yong e Rodrigues hanno riportato nel loro studio che la capacità di adsorbimento di una idrotalcite contenente $(Fe(CN)_6)^{4-}$ era più alta (circa 1.3 mmol/g) di quella contenente $(NO_3)^-$ (circa 0,3 mmol/g), alla temperatura di 25 °C e alla pressione di 1 bar (Yong and Rodrigues, 2002).

Al fine di ottenere una migliore capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica sono necessarie: una spaziatura interstrato di grandi dimensioni; un'elevata densità di carica dello strato; un elevato numero di siti attivi. Tuttavia, l'alto contenuto di alluminio aumenta la densità di carica degli strati, ma allo stesso tempo diminuisce la dimensione dell'interstrato. Invece, un elevato contenuto di magnesio fornisce un numero maggiore di siti attivi, il che implica l'esistenza di un rapporto Mg/Al ottimale (Bhatta *et al.*, 2015). Siccome il rapporto ottimale Mg/Al dipende anche dal tipo di anione intercalare, in letteratura sono stati riportati diversi valori di rapporti ottimali, che possono variare da 1:1 a 3:1 (Aschenbrenner *et al.*, 2010; Yang and Kim, 2006; Yong *et al.*, 2001).

5.2.4 Metodo di sintesi

Esistono diverse tecniche con cui si possono sintetizzare le idrotalciti, e vengono scelte a seconda del requisito specifico e delle proprietà dei composti che si vogliono ottenere. Le idrotalciti da impiegare per l'adsorbimento di anidride carbonica sono generalmente sintetizzate utilizzando una semplice tecnica di co-precipitazione. Altri metodi includono la combustione-ricristallizzazione, la sonicazione, l'irradiazione a microonde, il procedimento sol-gel e quello idrotermale (Othman *et al.*, 2009). Le idrotalciti sintetizzate con il metodo a bassa sovra saturazione presentano le più alte capacità di adsorbimento e reversibilità rispetto a quelle sintetizzate con il metodo della sonicazione o dell'alta super saturazione (Leon *et al.*, 2010; Duan and Evans, 2005).

Hanif *et al.* nel loro studio riportano che, utilizzando percorsi di sintesi assistita da microonde ed ultrasuoni, si può ottenere una idrotalcite con una migliore capacità di assorbimento rispetto ad una sintetizzata per co-precipitazione, ad una temperatura di 350 °C e alla pressione di 13 bar (Bhatta *et al.*, 2015; Hanif *et al.*, 2014).

Wang *et al.* hanno studiato l'effetto del pH della soluzione nel metodo di co-precipitazione sulle proprietà fisico-chimiche delle idrotalciti Mg-Al. Diversi campioni sono stati sintetizzati variando il pH della soluzione nell'intervallo compreso tra 6.5 e 14, e successivamente sono state studiate le capacità di adsorbimento della CO₂ di ogni campione. Essi arrivarono alla conclusione che il pH ottimale della soluzione dovrebbe essere maggiore di 10, al fine di ottenere campioni che possiedano migliori capacità di assorbimento (Bhatta *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2012).

5.3 Rigenerazione dei materiali

Un buon materiale da impiegare per applicazioni di adsorbimento dell'anidride carbonica deve anche possedere la capacità di poter riacquistare la propria capacità adsorbente per mezzo di trattamenti che non siano troppo onerosi, e che perciò possa essere utilizzato ciclicamente senza peggiorare troppo le proprie prestazioni.

5.3.1 Rigenerazione delle zeoliti

In letteratura sono presenti molti studi sull'influenza che può avere l'applicazione di cicli di adsorbimento-desorbimento sull'efficienza nell'adsorbimento dell'anidride carbonica da parte delle zeoliti (Hauchhum and Mahanta, 2014; Lee *et al.*, 2012; Siriwardane *et al.*, 2005).

In molti studi viene riportato che le molecole di CO₂ possono essere adsorbite sulla superficie delle zeoliti secondo due tipologie di interazione. Se le molecole di anidride carbonica sono adsorbite con interazioni di tipo fisico per il loro rilascio risulta sufficiente trattare il materiale a basse temperature siccome buona parte delle molecole possono essere rilasciate già a temperatura ambiente. Invece, se le molecole di CO₂ sono trattenute da interazioni di tipo chimico è necessario impiegare dei trattamenti a temperature più elevate per liberarle dalla superficie del materiale. (Aguilar-Armenta *et al.*, 2001a; Bonenfant *et al.*, 2008; Karousos *et al.*, 2016).

In uno lavoro riguardante la cattura della CO₂ impiegando due campioni di zeoliti sintetiche, la 13X e la Na-LTA, gli studiosi Hauchhum and Mahanta mostrano che eseguendo dei test di adsorbimento/desorbimento consecutivi si ottiene una perdita di capacità adsorbente dei materiali. La rigenerazione dei campioni in questo lavoro è stata eseguita attraverso un trattamento termico a 100°C, temperatura che non è risultata sufficiente per effettuare il totale recupero della capacità adsorbente di queste zeoliti (Hauchhum and Mahanta, 2014).

Lee *et al.* hanno mostrato, nel loro lavoro, che il tasso di desorbimento dipende dalla temperatura a cui viene effettuato. Le molecole di CO₂ che vengono catturate per mezzo di interazioni di tipo fisico, essendo l'adsorbimento fisico un processo reversibile, possono essere rilasciate riscaldando il materiale a circa 400 °C, in dipendenza dalla zeolite utilizzata. Tuttavia, le zeoliti contenenti ioni divalenti, come quelli di Ca e Mg, richiedono temperature ben più elevate. Le interazioni tra CO₂ e gli ossidi di calcio e magnesio sono dovute al processo di chemi-adsorbimento e perciò risultano molto più forti. Pertanto, le efficienze di rigenerazione delle zeoliti contenenti questi ioni nella loro struttura risentiranno nelle loro prestazioni, ottenendo una capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica inferiore rispetto alle altre zeoliti. Occorre dunque trattare questi materiali con delle temperature più elevate al fine di rigenerarli in modo migliore (Lee *et al.*, 2012).

Nel lavoro condotto da Siriwardane *et al.* vengono mostrati diversi test di adsorbimento eseguiti su alcuni campioni di zeoliti sintetiche, tra le quali anche la 13X e la 4A. Dai risultati ottenuti sono giunti alla conclusione che, rigenerando il materiale con un trattamento termico ad una temperatura di circa 120 °C, una notevole quantità di anidride carbonica restava intrappolata all'interno dei canali delle zeoliti peggiorando le loro prestazioni in cicli di adsorbimento-desorbimento consecutivi. Questa variazione di prestazioni tra il primo ciclo e i successivi può essere anche provocata dalla presenza di molecole d'acqua nella corrente gassosa trattata. Queste vengono adsorbite sui siti attivi nel primo ciclo di adsorbimento, e siccome il processo di pretrattamento non raggiunge temperature sufficientemente elevate per il loro rilascio, ostacolano la cattura dell'anidride carbonica riducendo la capacità totale di adsorbimento del materiale nei cicli successivi. Occorrono temperature più elevate per

rimuovere il contenuto di acqua. Infatti, pretrattando le zeoliti ad una temperatura di circa 350 °C, queste ottengono una molto più efficiente capacità di rigenerazione (Siriwardane *et al.*, 2005).

5.3.2 Rigenerazione delle idrotalciti

Le idrotalciti possiedono una buona capacità di rigenerazione grazie al fatto che presentano una temperatura di desorbimento relativamente bassa (Halabi *et al.*, 2012). Il profilo di desorbimento di molte idrotalciti mostra due fasi, il desorbimento rapido e quello lento (Bhatta *et al.*, 2015). Per effettuare la rigenerazione viene spesso utilizzato un flusso di vapore, che è preferito ad altri gas in quanto permette una facile separazione dell'anidride carbonica rimossa (Reijers *et al.*, 2006; van Selow *et al.*, 2009a; Walspurger *et al.*, 2011). Secondo lo studio di Aschenbrenner *et al.* al fine di ottenere un desorbimento completo la temperatura che si deve utilizzare per effettuare il desorbimento deve essere almeno uguale alla temperatura di pretrattamento (Aschenbrenner *et al.*, 2010).

Inoltre, la facilità con cui possono essere rigenerate le idrotalciti dipende anche dal metodo che viene utilizzato per la loro sintesi. Ad esempio, le idrotalciti Mg-Al sintetizzate con il metodo di co-precipitazione a bassa super saturazione presentano una percentuale di rigenerazione migliore, circa 86%, rispetto alle idrotalciti sintetizzate con processi di sonicazione e metodi ad alta super saturazione, che raggiungono una percentuale di rigenerazione di circa il 67%. Utilizzando i metodi di sonicazione e quelli ad alta super saturazione si sintetizzano delle idrotalciti che presentano dei siti basici più forti, a causa della formazione di specie adsorbenti di CO₂ non identificate che comportano l'irreversibilità dell'adsorbimento. Invece, con i processi di co-precipitazione a bassa super saturazione si ottiene la sintesi di idrotalciti che mostrano siti basici più deboli che consentono un adsorbimento molto più reversibile (Bhatta *et al.*, 2015; Leon *et al.*, 2010).

6. Test di adsorbimento della CO₂

In questo capitolo sono stati caratterizzati i materiali utilizzati nel presente studio e sono state mostrate le modalità ed i risultati delle prove di adsorbimento di diversi campioni in differenti condizioni di temperatura. I materiali adsorbenti selezionati per effettuare le prove di adsorbimento della CO₂ sono i seguenti (nominati nello studio come indicato tra parentesi):

- La zeolite clinoptilolite (Clino);
- La zeolite clinoptilolite scambiata con sodio (NaClino);
- La zeolite clinoptilolite scambiata con calcio (CaClino);
- La zeolite Na-LTA (NaLTA);
- La zeolite Ca-LTA (CaLTA);
- La zeolite 13X (13X);
- L'idrotalcite commerciale (HTSigma);
- L'idrotalcite sintetizzata dall'Università di Torino (HTUNITO).

6.1 Caratterizzazione dei materiali

Tutti i campioni dei differenti materiali impiegati in questo studio sono stati caratterizzati per mezzo della tecnica di fisisorbimento di N₂ a -196 °C, per effettuare il calcolo dell'area superficiale e per un'analisi delle porosità, e per mezzo di un'analisi di diffrazione a raggi X (XRD), per ottenere una caratterizzazione strutturale.

6.1.1 Fisisorbimento di N₂ a -196 °C

Quando l'azoto gassoso viene a contatto con un solido a -196 °C, un numero specifico di molecole di gas verrà attratto sulla superficie del solido dalle forze di van der Waals (Thommes e Cychosz, 2014). Questo processo è noto come adsorbimento fisico o fisisorbimento. L'energia di interazione del fisisorbimento risulta essere bassa, caratteristica che lo distingue dall'adsorbimento chimico (Rouquerol *et al.*, 2014). Il fisisorbimento si dimostra termodinamicamente reversibile in condizioni isoterme, cosa che non accade invece nel caso dell'adsorbimento chimico. Il numero di molecole fisisorbite dipende dalla pressione relativa dell'azoto gassoso in equilibrio con il materiale adsorbente. La pressione relativa (P/P_0) è il rapporto tra la pressione assoluta del gas e la pressione di saturazione, cioè la pressione alla quale il gas non raffinato si condensa. La pressione di saturazione dell'azoto a -196 °C è di 101.3 kPa, siccome tale temperatura coincide con il punto di ebollizione di N₂. Ad una data pressione relativa, la quantità di gas adsorbita su di una parte specifica della superficie di un solido dipende dalle proprietà energetiche locali e dalla geometria della superficie (Bertier *et al.*, 2016).

Per interpretare le misurazioni del fisisorbimento dei sistemi porosi, si presume solitamente che le superfici siano omogenee, quindi la quantità assorbita ad una pressione relativa specifica è determinata dalla dimensione/geometria dei pori. Intervalli di pressione relativi specifici sono associati a specifici meccanismi di adsorbimento. Il desorbimento di N₂ avviene in parte con meccanismi diversi. I modelli fisici di questi meccanismi di adsorbimento e di desorbimento costituiscono la base per l'interpretazione delle curve isoterme in termini di porosità e struttura dei pori (Bertier *et al.*, 2016).

Il metodo Barrett Joyner Halenda (BJH) è ampiamente utilizzato per il calcolo della distribuzione delle dimensioni del volume e dell'area dei pori dei materiali porosi. Questo

metodo si basa sull'equazione di Kelvin che descrive l'effetto della curvatura superficiale di un menisco liquido-vapore sulla pressione del vapore e quindi mette in relazione il diametro dei pori con la pressione relativa (Bertier *et al.*, 2016).

Le isoterme di fisisorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sono state ottenute con uno strumento Quantachrome-Autosorb 1C, e sono state rappresentate in **Figura 6.1 (a)**. La distribuzione dimensionale dei pori dei diversi materiali è stata calcolata con il metodo BJH ed è stata rappresentata nella **Figura 6.1 (b)**. Prima dell'analisi tutti i campioni sono stati sottoposti ad un pretrattamento termico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore, in condizioni di vuoto. L'area superficiale è stata calcolata utilizzando i metodi Langmuir e BET. Il volume poroso totale è stato misurato ad un valore di pressione relativa P/P_0 di 0.90, mentre il volume dei micropori e l'area microporosa sono stati calcolati utilizzando il metodo t-plot. Tutti i risultati di tale analisi sono stati riassunti nella **Tabella 6.1** (Davarpanah *et al.*, 2020).

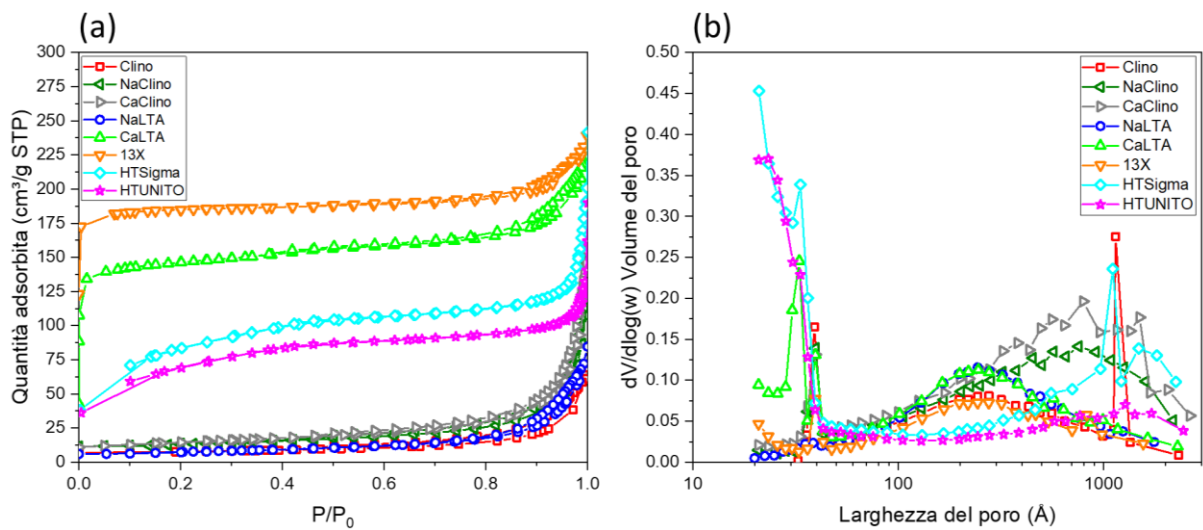


Figura 6.1 (a) Rappresentazione grafica delle isoterme di fisisorbimento di N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Rappresentazione grafica della distribuzione delle dimensioni dei pori calcolata con il metodo BJH.

Tabella 6.1 Schematizzazione dei risultati del fisisorbimento di N₂ a -196 °C; ^a Calcolato con metodo BET; ^b Calcolato con metodo Langmuir.

Fisisorbimento N ₂ (Proprietà)	Clino	NaClino	CaClino	NaLTA	CaLTA	13X	HTSigma	HTUNITO
Area superficiale ^a (m ² g ⁻¹)	22	43	48	26	474	583	282	229
Area superficiale ^b (m ² g ⁻¹)	43	76	87	40	665	816	495	324
Volume poroso totale (cm ³ g ⁻¹)	0.10	0.24	0.21	0.11	0.15	0.09	0.22	0.16
t-plot Volume microporo (cm ³ g ⁻¹)	0.004	0.006	0.006	0.002	0.19	0.27	0.01	0.02
t-plot Area microporosa (m ² g ⁻¹)	7.2	9.9	11	4	392	546	15	22
Diametro pori interparticellari (nm)	14	18	19	16	0.8	12	0.5	0.5

Osservando i risultati si nota subito che il materiale che possiede una maggiore area superficiale e una maggiore area microporosa è la zeolite 13X, seguita dalla zeolite CaLTA che mostra anch'essa valori elevati. Entrambi i materiali presentano isoterme di adsorbimento di tipo II, secondo la classificazione IUPAC, che descrivono il fisisorbimento di N₂ su di un materiale adsorbente non poroso o macroporoso, mostrando un adsorbimento monostrato a bassa pressione relativa e un adsorbimento multistrato per pressioni relative più elevate. Tali isoterme indicano anche la presenza di un riempimento dei micropori a bassa pressione relativa. I cicli di isteresi delle isoterme di adsorbimento di questi materiali mostrano un ciclo di tipo H3. Ciò indica la condensazione dell'azoto negli spazi capillari tra piani paralleli o in spazi capillari aperti a forma di fessura (Bardestani *et al.*, 2019; Kongnoo *et al.*, 2017).

Anche le idrotalciti presentano un'ampia area superficiale ma con un valore dell'area microporosa più esiguo. Entrambe le loro isoterme hanno un aspetto simile e possono essere associate al tipo II, anche se presentano uno scarso adsorbimento nei micropori per valori di basse pressioni relative. Anche in questo caso i cicli di isteresi per le due isoterme sono del tipo H3, ciò significa che risulta essere influenzato da fenomeni come la condensazione ritardata dei pori, la percolazione e l'occlusione dei pori (Bardestani *et al.*, 2019; Hutson *et al.*, 2004).

Invece, i valori dell'area superficiale e dell'area microporosa della clinoptilolite, dei campioni di clinoptilolite scambiata e della zeolite NaLTA risultano essere molto più contenuti rispetto agli altri campioni. Questi materiali, Clino, NaClino, CaClino e NaLTA, mostrano tutti delle isoterme simili, che possiedono un andamento di tipo III e che presentano un ciclo di isteresi di tipo H3 (Bardestani *et al.*, 2019). Queste caratteristiche possono essere attribuite alla condensazione capillare all'interno dei mesopori della frazione amorfa o nello spazio tra i cristalliti delle zeoliti. A pressioni relative molto basse, si può osservare uno scarso aumento della quantità di azoto adsorbito, ottenendo di conseguenza un volume dei micropori molto limitato. I valori relativamente bassi ottenuti per i campioni Clino, NaClino, CaClino e NaLTA sono probabilmente dovuti alla difficoltà da parte delle molecole di azoto di penetrare, a -196 °C, all'interno dei canali piuttosto stretti di tali materiali (Davaranah *et al.*, 2020).

6.1.2 Analisi XRD

Gli atomi in un cristallo sono periodicamente disposti in modo da creare una diffrazione della luce. La lunghezza d'onda dei raggi X è simile alla distanza tra gli atomi e le tecniche di diffrazione a raggi X (Powder X-ray Diffraction, PXRD) usano questo principio per chiarire la natura cristallina dei materiali. La dispersione dei raggi X creata dagli atomi produce un modello di diffrazione che contiene informazioni sulla disposizione atomica nel cristallo (Chauhan and Chauhan, 2014).

La PXRD viene spesso utilizzata per studiare il contenuto cristallino e per identificare le fasi cristalline, la spaziatura tra piani reticolari, l'ordine preferenziale e la crescita epitassiale dei cristalliti. Siccome ogni materiale possiede i suoi modelli di diffrazione unici, i diversi materiali e composti possono essere identificati utilizzando un database di modelli di diffrazione. La purezza percentuale di un campione è accessibile mediante un modello di diffrazione considerando la proporzione e la composizione delle impurità presenti. I campioni sottoposti ad analisi sono generalmente impiegati in forma di polveri fini e la diffrazione viene ottenuta da superfici piane complanari rispetto al porta-campione (Chauhan and Chauhan, 2014).

Le misurazioni XRPD sono state eseguite con un diffrattometro X Pert PANalytical (radiazione $\text{Cu K}\alpha$) dotato di un rivelatore PiX. I campioni sono stati macinati e ridotti in una polvere fine e ad essi è stato aggiunto $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ad elevata purezza (10% in peso) come standard interno di riferimento per effettuare la quantificazione della fase amorfa (amorphous phase quantification, QPA) utilizzando una combinazione dei metodi di Rietveld e del rapporto di intensità di riferimento (reference intensity ratio, RIR). I dati sulla polvere sono raccolti su di un porta-campione a sfondo zero piatto. Le intensità di diffrazione sono state registrate da 5 a 80 2θ con un tempo di campionamento di 300 s/deg. L'analisi dei dati ottenuti è stata eseguita utilizzando il pacchetto GSAS con l'interfaccia EXPGUI (Davarpanah *et al.*, 2020). I risultati di questa analisi sono stati graficati in **Figura 6.2**.

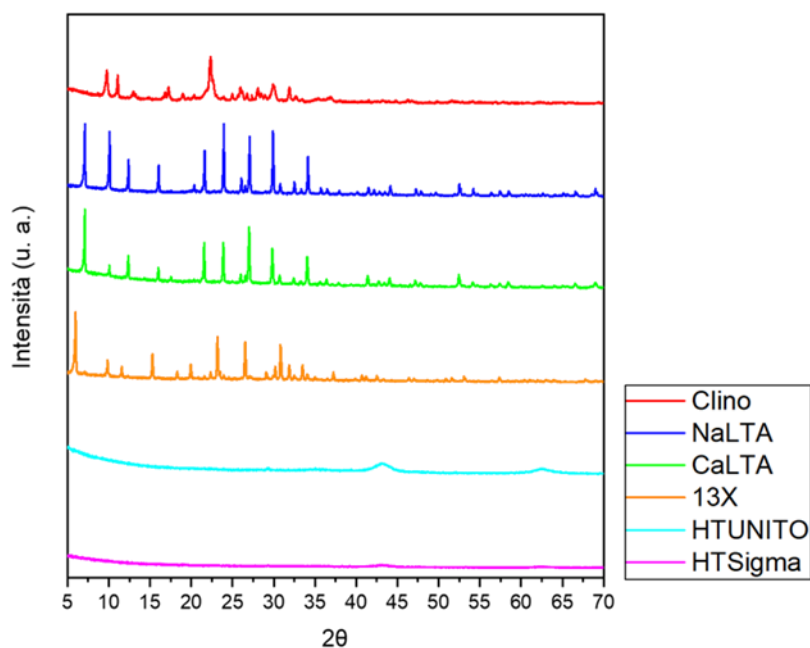


Figura 6.2 Risultati dell'analisi XRPD eseguita su tutti i campioni dei diversi materiali.

La curva della clinoptilolite ottenuta dall'analisi risulta concorde con quelle riportate in letteratura (codice di riferimento: 00-039-1383) e i suoi cristalli possiedono una dimensione media di 100 nm. Le due zeoliti LTA mostrano curve simili con la differenza dei rispettivi picchi di sodio e di calcio. La zeolite Na-LTA (codice di riferimento: 01-089-8015) possiede una dimensione media dei cristalli di 214 nm, mentre la zeolite Ca-LTA (codice di riferimento: 96-101-1245) possiede una dimensione media dei cristalli di 169 nm. La zeolite 13X (codice di riferimento: 96-100-87-56) presenta una dimensione media dei cristalli di 172 nm. Entrambi i campioni delle due idrotalciti, HTUNITO (codice di riferimento: 96-100-0054) e HTSigma (codice di riferimento: 96-101-1117), mostrano una curva che può essere attribuita agli ossidi di magnesio e alluminio, che si vengono a formare dopo il trattamento termico di calcinazione.

6.2 Prove di adsorbimento

Le misurazioni della capacità di adsorbimento dei materiali studiati in questo lavoro di tesi sono state effettuate mediante un impianto sperimentale composto da un reattore contenente un letto fisso, un forno, un analizzatore di gas e una termocoppia. In questo sistema, il campione di materiale adsorbente è stato collocato all'interno di un reattore al quarzo con forma ad U, e con un letto fisso di 3 cm di altezza e 1 cm di diametro. Il reattore è stato posizionato in un forno, ed è stato collegato ad un tubo di acciaio inossidabile con un diametro esterno di circa 4 mm, con il quale è stata flussata la corrente gassosa. All'impianto è stato collegato un analizzatore di gas in grado di misurare, ogni 10 s, la frazione volumica di CO₂ (espressa in ppm) presente nella corrente gassosa in uscita dal reattore. Inoltre, la temperatura all'interno del reattore viene monitorata durante i test grazie ad una termocoppia di tipo K (Davarpanah *et al.*, 2020).

Prima di effettuare una prova, ogni campione è stato pretrattato termicamente all'interno del reattore, con un flusso costante di 40 ml/min di N₂, per attivare il materiale e prepararlo per l'adsorbimento. Le prove sono state realizzate flussando nel reattore una corrente gassosa di 40 ml/min, composta da CO₂ al 10% e N₂ al 90% in volume. Questa composizione è stata scelta siccome si è supposta una composizione simile all'interno delle correnti gassose emessa in varie applicazioni di tipo stazionario a livello industriale. Le prove sono state sostenute a diverse temperature, che sono state mantenute costanti per tutta la durata della prova di adsorbimento (Davarpanah *et al.*, 2020).

Durante le prove, la frazione volumica di anidride carbonica nella corrente gassosa in uscita dal reattore viene registrata con l'analizzatore di gas. La prova termina quando la frazione volumica di CO₂ nella corrente in uscita eguaglia quella presente nella corrente entrante nel reattore. Al termine di ogni prova di adsorbimento la quantità totale di anidride carbonica adsorbita da ogni campione viene calcolata utilizzando le **Equazioni 6.1, 6.2, 6.3**.

$$V_{CO_2\text{adsorbita}} = \int_{t_0+\Delta t}^{t_f} \left(1 - \frac{c_{CO_2\text{out}}}{c_0}\right) d(Q_{out}t) \quad (7.1)$$

$$Q_{out} = Q_{in} \left(\frac{1 - y_{CO_2}}{1 - y_{CO_2} \frac{c_{CO_2\text{out}}}{c_0}} \right) \quad (7.2)$$

$$n_{CO_2\text{out}}(t) = \frac{y_{CO_2}PV}{RT} \quad (7.3)$$

In tali equazioni C_{CO_2out} rappresenta la concentrazione volumetrica di anidride carbonica registrata dall'analizzatore di gas in ogni intervallo di misura, Q_{out} (m^3/s) indica la portata volumetrica in uscita dal reattore in ogni intervallo di misura, y_{CO_2} rappresenta la frazione molare di anidride carbonica nella corrente gassosa all'ingresso, C_0 indica la concentrazione iniziale di anidride carbonica nella corrente gassosa all'ingresso e Δt (s) rappresenta il ritardo nella misurazione dell'analizzatore di gas. Infine, le capacità di adsorbimento di ogni campione rispetto al peso del materiale caricato nel reattore sono state calcolate utilizzando l'**Equazione 6.4** (Davarpanah *et al.*, 2020).

$$\alpha_{campione} = \frac{n_{CO_2adsorbita}}{m_{campione}} \quad (6.4)$$

6.2.1 Prove di adsorbimento con clinoptilolite

Nella prima fase delle prove sperimentali sostenute in questo lavoro di tesi si è deciso di utilizzare come materiale adsorbente la clinoptilolite. Impiegando tale materiale si è voluto effettuare uno studio riguardo al modo in cui la granulometria media influenzi la sua capacità di adsorbimento. Al fine di raggiungere tale scopo sono stati suddivisi, per mezzo di diversi setacci, cinque campioni di clinoptilolite con differenti granulometrie medie, come è stato schematizzato in **Talella 6.2**.

Tabella 6.2 Rappresentazione schematica dei campioni di clinoptilolite con diversa granulometria che sono stati preparati con dei setacci.

Clinoptilolite	Granulometria media
Clino01	0.15 mm
Clino02	0.2 – 0.5 mm
Clino05	0.5 – 0.9 mm
Clino09	0.9 – 2.5 mm
Clino20	2 – 3.15 mm

In seguito, tutti i campioni di clinoptilolite sono stati sottoposti ad un processo di calcinazione in forno a 400 °C, per una durata di 2 ore, al fine di liberare il materiale da sostanze indesiderate e migliorare le sue capacità adsorbenti. Per questa prima fase dello studio si è scelto di inserire nel reattore dei campioni di 1.9 g di zeolite, e quindi di utilizzare un rapporto peso del materiale su portata di ingresso al reattore (W/F) di 47.5 ($g \times \min \times l^{-1}$).

Prima di effettuare una prova il campione studiato è stato sottoposto ad un pretrattamento termico a 300 °C per un'ora, per attivarlo e prepararlo all'adsorbimento. Il pretrattamento è stato effettuato direttamente all'interno del reattore, posizionato nel forno, che sono stati utilizzati per il test, con una corrente costante di 40 ml/min di N₂.

Sono state eseguite due prove su ogni campione di differente granulometria a due diverse temperature mantenute costanti per tutta la durata dell'adsorbimento, rispettivamente 20 °C e 145 °C, temperature scelte siccome possono essere di interesse in molti campi di applicazione. Ogni prova è stata realizzata flussando nel reattore una corrente gassosa di 40 ml/min, composta da CO₂ al 10% e N₂ al 90% in volume. I risultati di tali prove hanno permesso di graficare le curve di adsorbimento per i vari campioni di clinoptilolite che sono state rappresentate nella **Figura 6.3**. In questi grafici la misurazione nominata 'bianco' rappresenta la curva di

riferimento che si ottiene eseguendo un test con il reattore vuoto, senza nessun campione al suo interno.

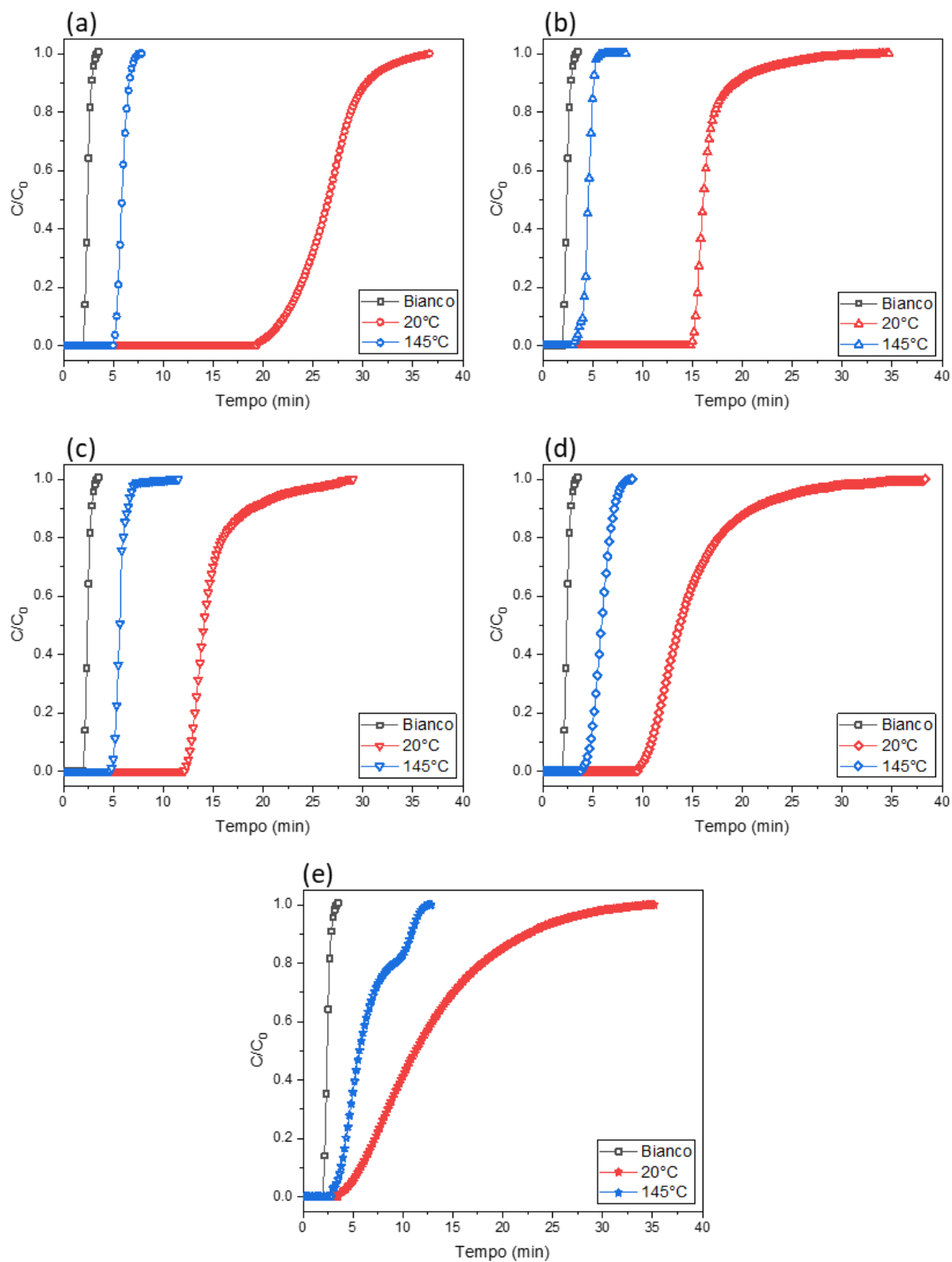


Figura 6.3 Rappresentazione grafica delle curve di assorbimento per i campioni di clinoptilolite, rispettivamente: (a) per Clino01; (b) per Clino02; (c) per Clino05; (d) per Clino09; (e) per Clino20.

Osservando i risultati si può subito notare che tutti i campioni possiedono una maggiore capacità di adsorbimento a 20 °C, e la loro capacità diminuisce notevolmente alla temperatura di 145 °C. A tale temperatura si può notare che il tempo di adsorbimento si è ridotto drasticamente passando da una durata di circa 30-35 minuti ad una di circa 5-10 minuti. Le motivazioni di questo peggioramento, già precedentemente analizzate al capitolo 6.1.4, possono essere ricondotte alla natura del processo di adsorbimento che, essendo un processo esotermico, risulta sfavorito alle temperature più elevate. Un'altra causa può essere rappresentata dall'agitazione termica delle molecole all'interno dei canali del materiale. Questa maggiore agitazione delle molecole ne ostacola le interazioni con il materiale e di conseguenza anche la capacità adsorbente. Si può inoltre osservare come il campione in polvere CLINO01 (granulometria media 0,15 mm) risulti più performante rispetto agli altri campioni. In **Figura 6.4** e **Figura 6.5** sono state graficate le curve di adsorbimento dei vari campioni di diversa granulometria a confronto, rispettivamente alla temperatura di 20 °C e 145 °C, sono state messe a confronto le loro capacità di adsorbimento e anche le capacità in rapporto all'area superficiale.

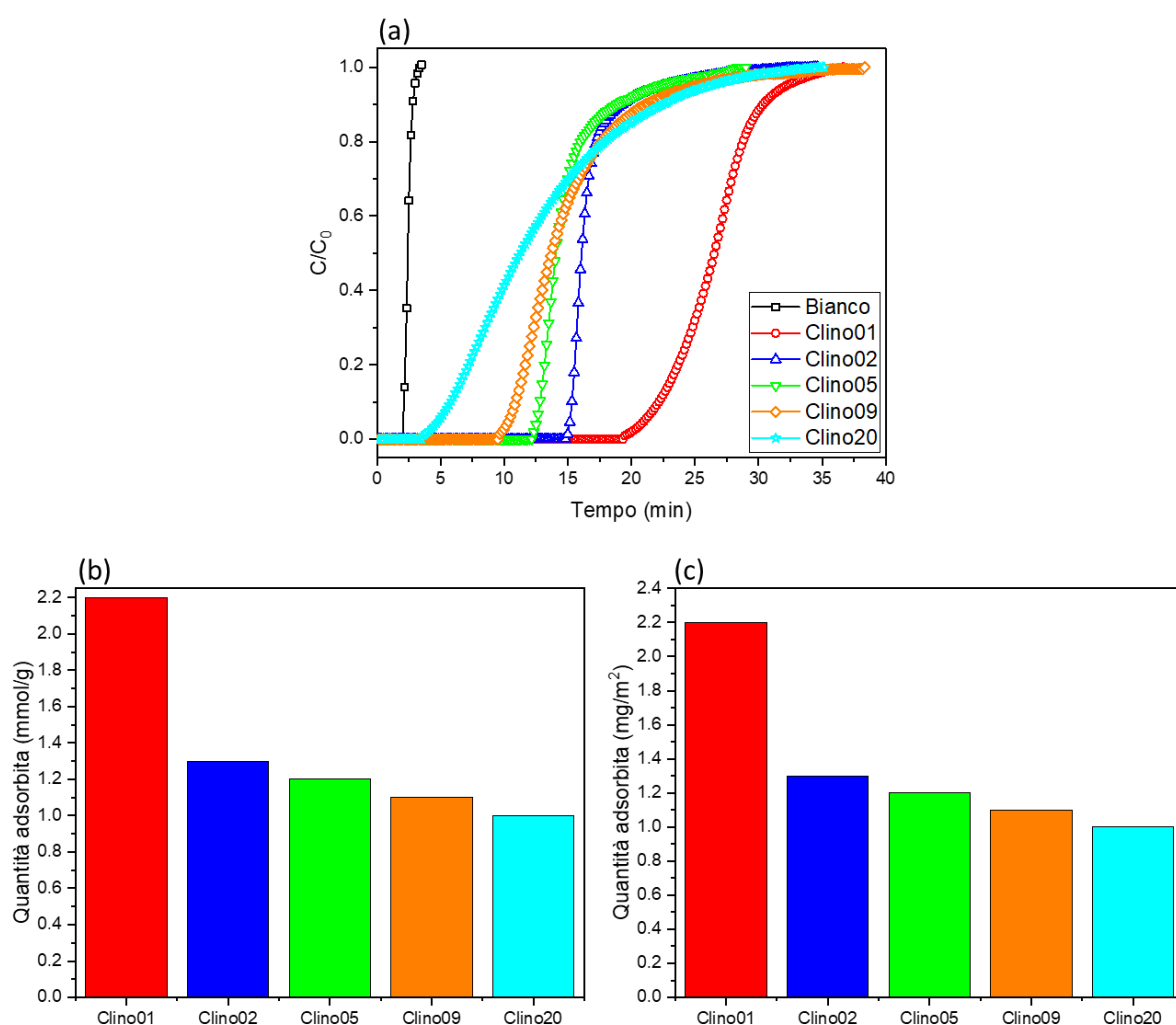


Figura 6.4 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di Clino a 20 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

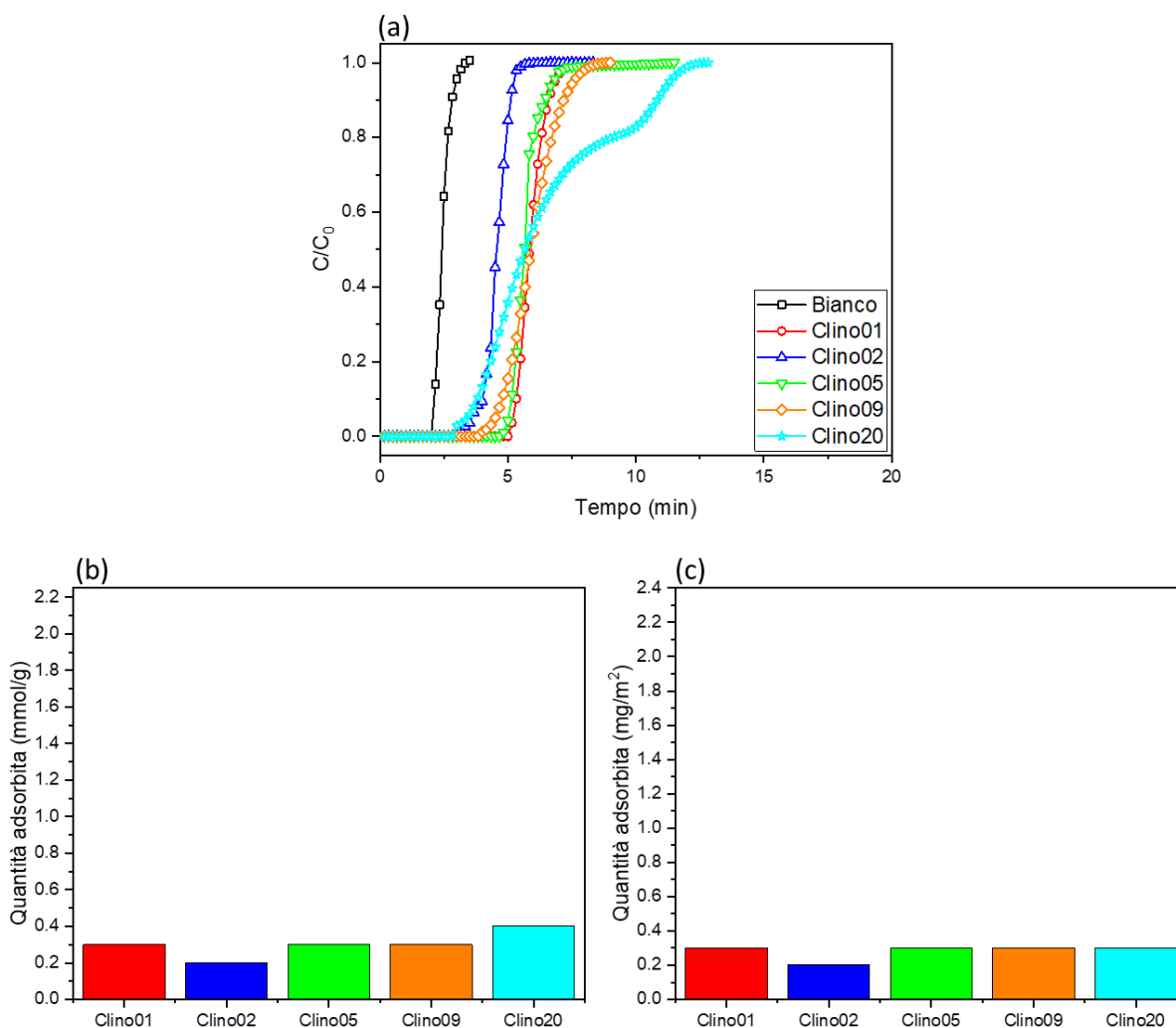


Figura 6.5 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di Clino a 145 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

Risulta evidente la migliore capacità di adsorbimento del campione in polvere Clino01 alla temperatura di 20 °C, rispetto ai campioni di granulometrie medie maggiori. Questa miglior prestazione del materiale può essere ricondotta ad un incremento dell'area superficiale dovuto al fatto che il materiale è stato ridotto in una polvere fine, migliorando così la possibile interazione adsorbente-adsorbato. Lo stesso risultato non risulta così evidente ad una temperatura più elevata. Infatti, a 145 °C le capacità di adsorbimento dei diversi campioni diventano molto più simili a causa dell'intervento dei fenomeni termici già citati in precedenza. I risultati numerici di tutte le prove effettuate con questi campioni di clinoptilolite sono stati riassunti in **Tabella 6.3**. Si nota che con un valore di CO₂ adsorbita di 2.2 mmol/g a 20 °C il campione Clino01 risulta molto più performante rispetto agli altri campioni. In più mantenendo una capacità adsorbente simile a quella degli altri campioni alla temperatura di 145 °C, il

campione Clino01 si è dimostrato il campione più versatile in questo range di temperature, di interesse per molte applicazioni.

Tabella 6.3 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita dai campioni di Clino di diversa granulometria media, ottenuti dalle prove a differenti temperature.

Clinoptilolite	Temperatura (°C)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
Clino01 (0.15 mm)	20	99	2.2
	145	14	0.3
Clino02 (0.2-0.5 mm)	20	58	1.3
	145	8	0.2
Clino05 (0.5-0.9 mm)	20	51	1.2
	145	13	0.3
Clino09 (0.9-2 mm)	20	47	1.1
	145	14	0.3
Clino20 (2-3.15 mm)	20	43	1
	145	16	0.4

6.2.2 Prove di adsorbimento con zeoliti e idrotalciti

Nella prima parte della seconda fase di prove sperimentali affrontate in questo lavoro di tesi è stato deciso di effettuare lo stesso studio dell'influenza della granulometria e della temperatura su alcuni diversi tipi di materiali adsorbenti. I materiali che sono stati scelti per queste prove sono due zeoliti sintetiche commerciali (Sigma), la NaLTA e la 13X, e una idrotalcite sintetica commerciale (Sigma) di tipo Mg-Al, che in questo studio è stata nominata HTSigma. Anche questi materiali sono stati calcinati in forno alla temperatura di 400 °C per due ore così da migliorare le loro prestazioni. Come fatto in precedenza per la clinoptilolite anche questi materiali sono stati separati in cinque campioni di diversa granulometria utilizzando dei setacci e i risultati di questa suddivisione è stata schematizzata in **Tabella 6.4, 6.5, 6.6**.

Tabella 6.4 Rappresentazione schematica dei campioni di NaLTA con diversa granulometria che sono stati preparati con dei setacci.

NaLTA	Granulometria media
NaLTA01	0.15 mm
NaLTA02	0.2 – 0.5 mm
NaLTA05	0.5 – 0.9 mm
NaLTA09	0.9 – 2.5 mm
NaLTA20	2 – 3.15 mm

Tabella 6.5 Rappresentazione schematica dei campioni di 13X con diversa granulometria che sono stati preparati con dei setacci.

13X	Granulometria media
13X01	0.15 mm
13X02	0.2 – 0.5 mm
13X05	0.5 – 0.9 mm
13X09	0.9 – 2.5 mm
13X20	2 – 3.15 mm

Tabella 6.6 Rappresentazione schematica dei campioni di HTSigma con diversa granulometria che sono stati preparati con dei setacci.

HTSigma	Granulometria media
HTS01	0.15 mm
HTS02	0.2 – 0.5 mm
HTS05	0.5 – 0.9 mm
HTS09	0.9 – 2.5 mm
HTS20	2 – 3.15 mm

In questa fase è stato deciso di inserire nel reattore dei campioni di 300 mg di materiale, e quindi di utilizzare un rapporto peso del materiale su portata di ingresso al reattore (W/F) di $7.5 \text{ g} \times \text{min} \times \text{l}^{-1}$. Anche per queste prove i campioni sono stati pretrattati ad una temperatura di 300 °C per un'ora, all'interno del reattore, con una corrente di azoto di 40ml/min. In queste prove è stato deciso di valutare il comportamento dei materiali anche a temperature più elevate perciò sono state effettuate quattro prove per ogni campione, rispettivamente alle temperature di 20 °C, 50 °C, 150 °C e 250 °C. Le prove sono state effettuate, come in precedenza, fluendo nel reattore una corrente di 40ml/min composta da CO₂ al 10% e N₂ al 90% in volume.

Il primo di questi materiali ad essere stato testato è la zeolite NaLTA. Le curve di adsorbimento, ottenute dai risultati delle diverse prove, sono state graficate in **Figura 6.6**. I risultati mostrano lo stesso andamento delle curve di adsorbimento già visto in precedenza per la clinoptilolite. Queste prove mostrano un tempo di adsorbimento inferiore rispetto alle prove effettuate con la clinoptilolite siccome è stata impiegata una minore quantità di materiale per effettuare l'adsorbimento. Si nota una buona capacità adsorbente dei campioni ottenuta dalle prove alle temperature più basse, ma decresce all'aumentare della temperatura. Le motivazioni possono essere sempre ricollegate al capitolo 6.1.4, e quindi alla natura esotermica del processo di adsorbimento e alla maggiore agitazione delle molecole nei canali del materiale dovuta alla temperatura elevata. Inoltre, si può notare come la temperatura di 250 °C risulti decisamente dannosa alle capacità di adsorbimento del materiale, riducendo drasticamente la durata di adsorbimento dei campioni.

In **Figura 6.7, 6.8, 6.9, 6.10** sono state graficate le curve di adsorbimento dei campioni di diversa granulometria a confronto alle varie temperature di prova, sono state messe a confronto le loro capacità di adsorbimento e anche la quantità di anidride carbonica adsorbita in rapporto all'area superficiale.

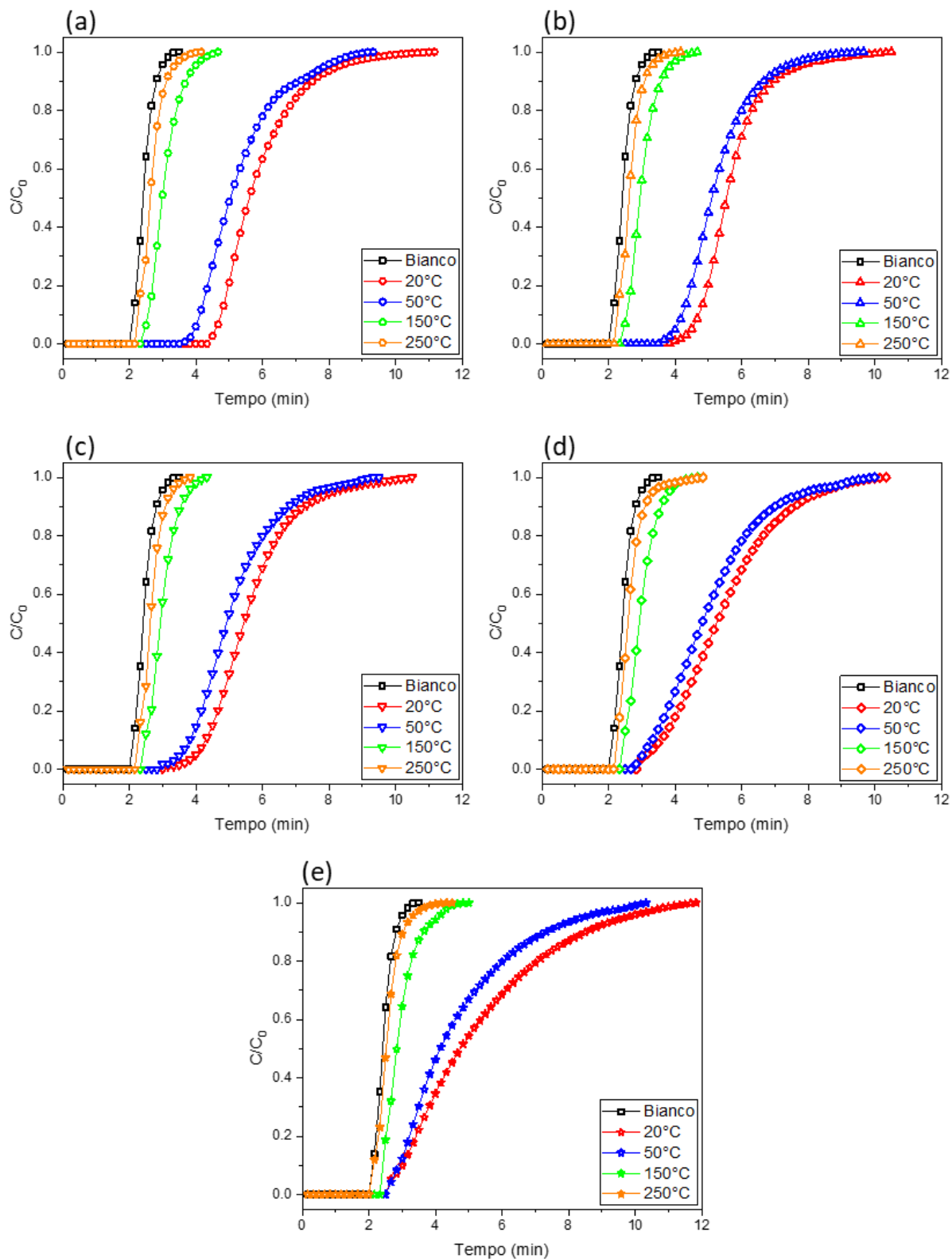


Figura 6.6 Rappresentazione grafica delle curve di assorbimento per tutti i campioni di NaLTA, rispettivamente: (a) per NaLTA01; (b) per NaLTA02; (c) per NaLTA05; (d) per NaLTA09; (e) per NaLTA20.

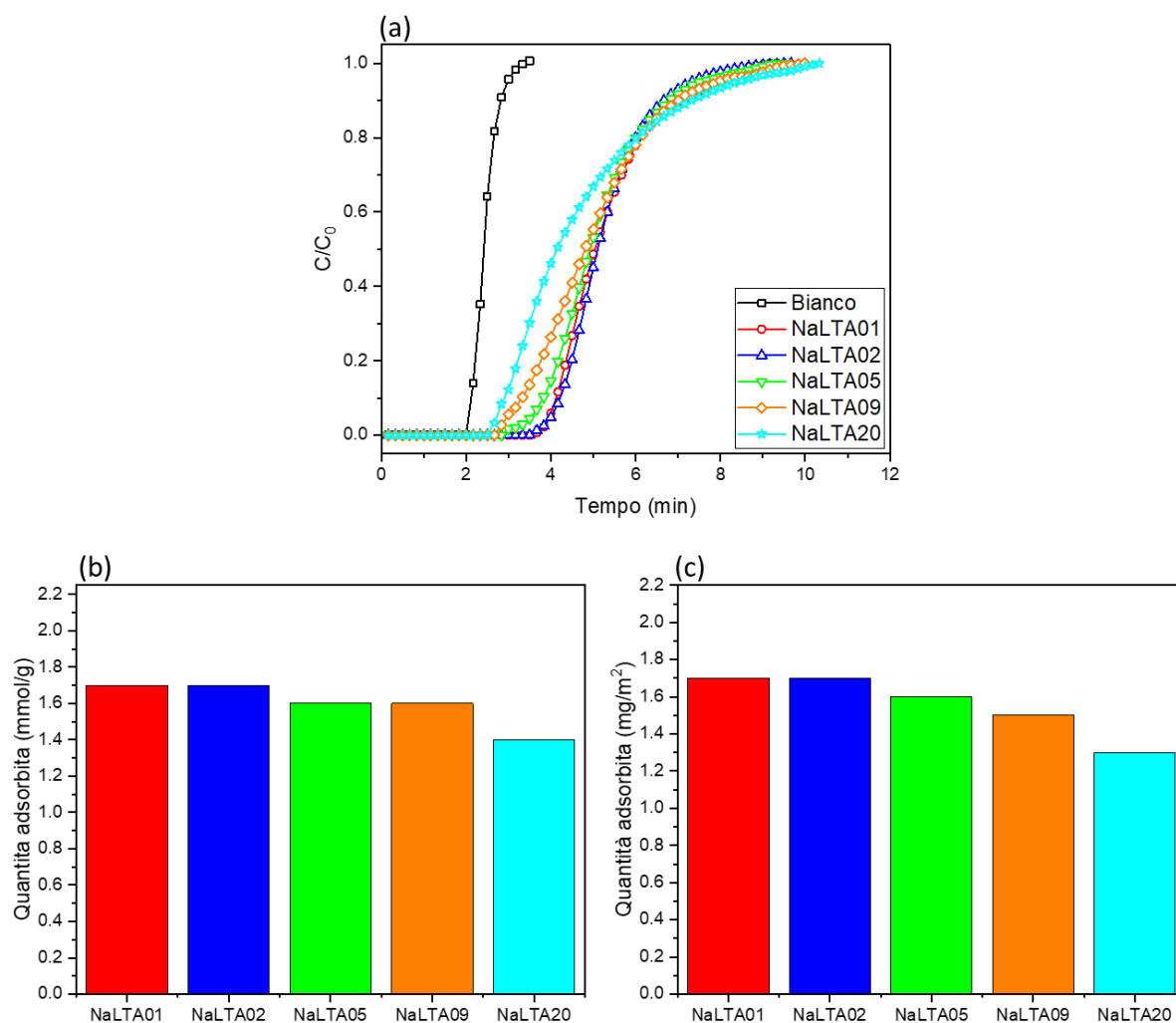


Figura 6.7 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di NaLTA a 20 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

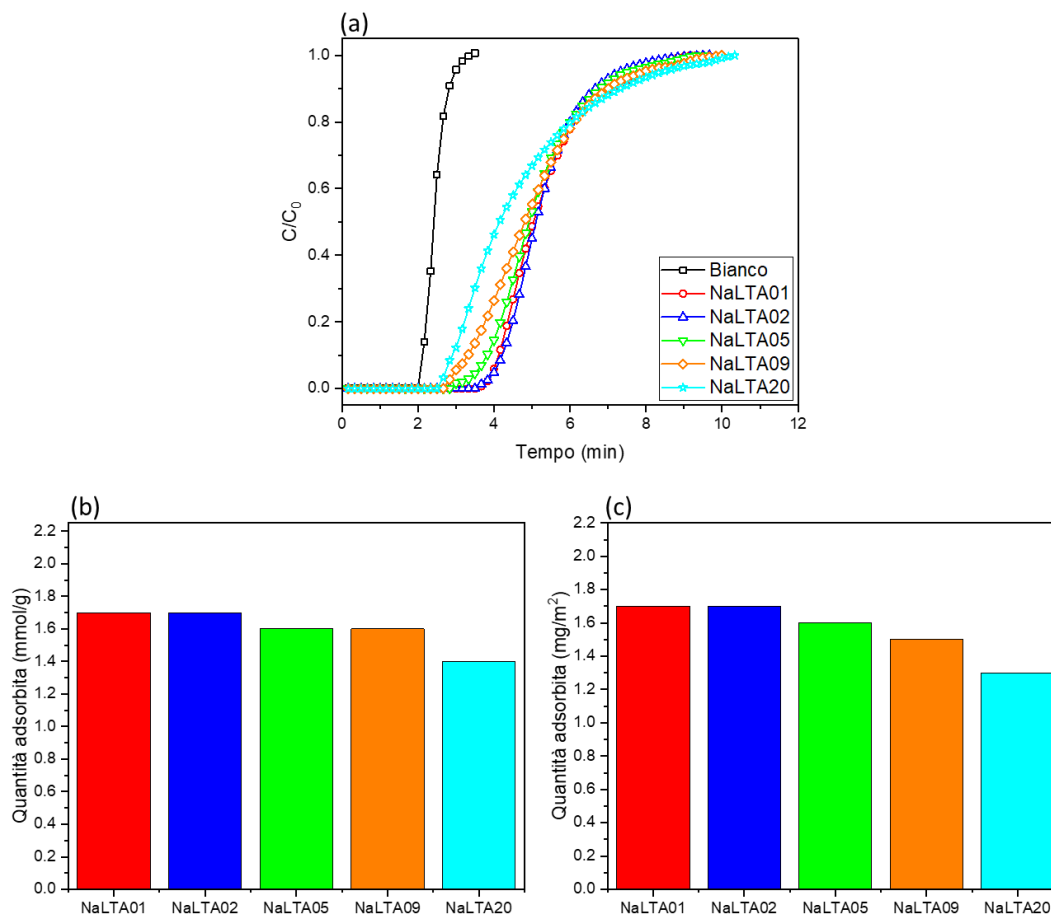


Figura 6.8 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di NaLTA a 50 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

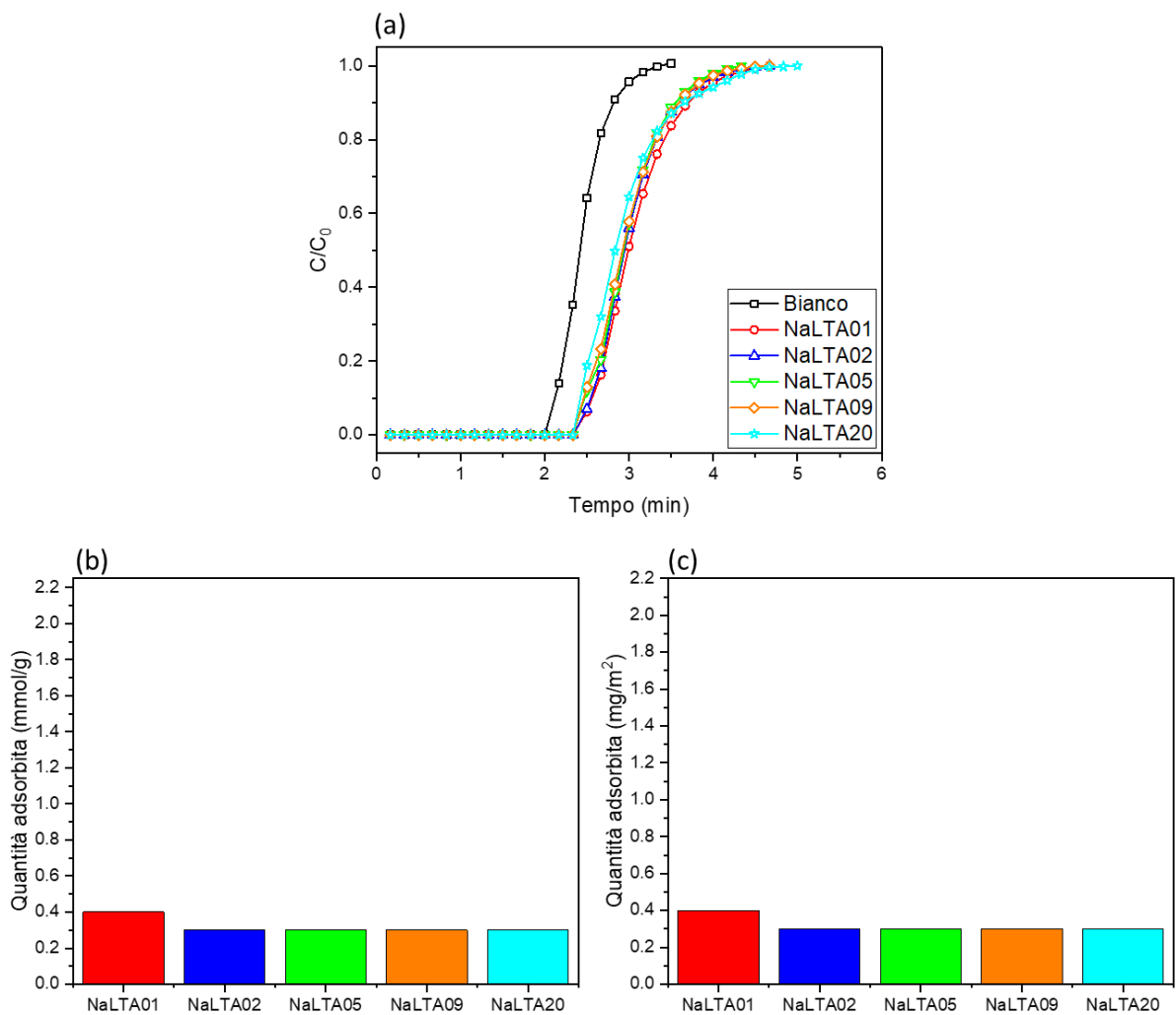


Figura 6.9 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di NaLTA a 150 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

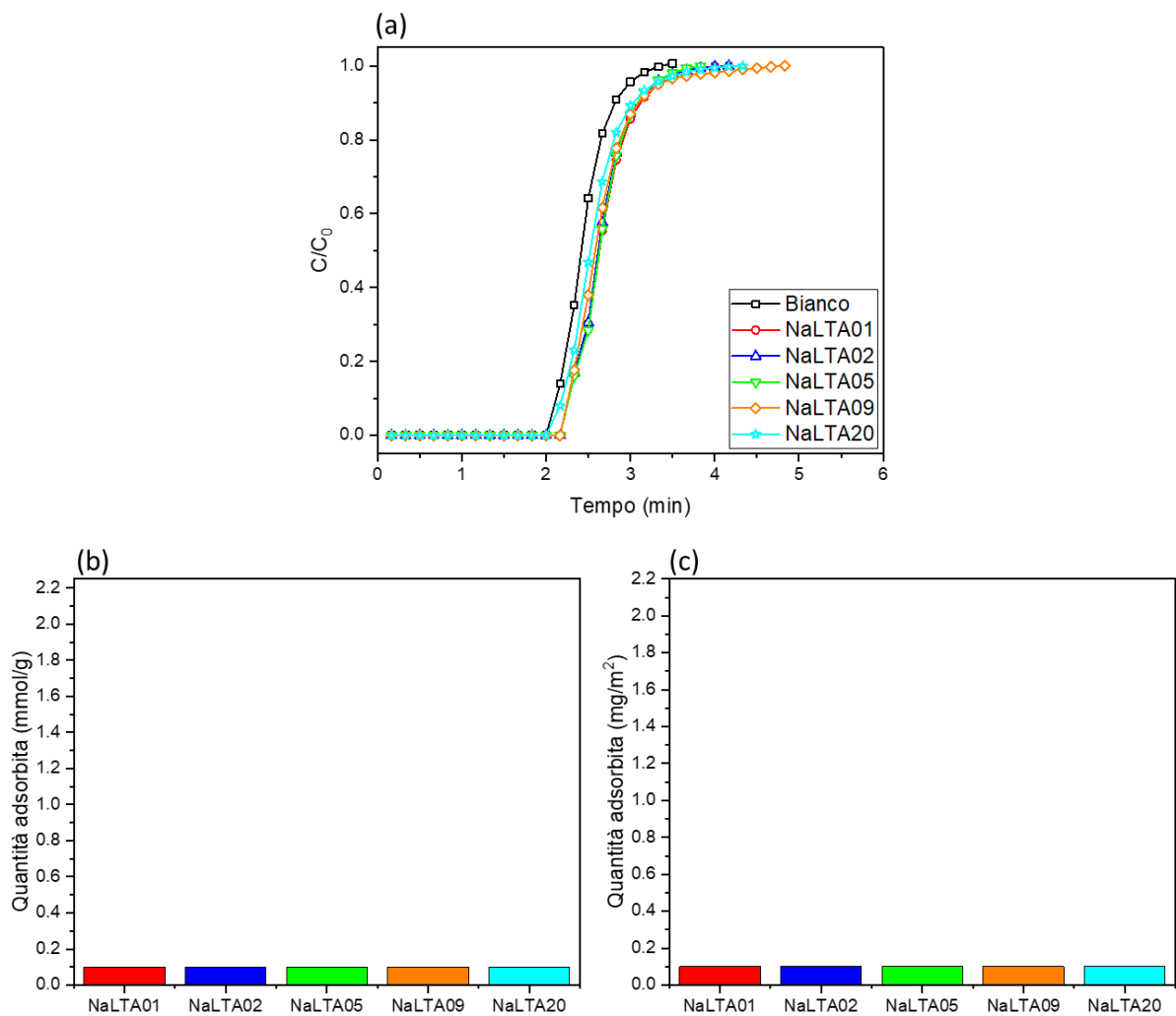


Figura 6.10 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di NaLTA a 250 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 .

Come per i campioni di Clino, anche in questo caso i grafici mostrano che il campione in polvere NaLTA01 possiede maggiori capacità di adsorbimento rispetto ai campioni di diversa granulometria media. In queste prove però la differenza tra i differenti campioni è meno marcata e con l'aumentare della temperatura le curve si assomigliano sempre di più mostrando un andamento comune. Risulta importante considerare che questo materiale possiede buone capacità di adsorbimento a 20 °C con un valore di 2.1 mmol/g per il campione migliore, e mantiene un discreto livello di prestazione anche alla temperatura di 150 °C, temperatura a cui si è registrato un valore di anidride carbonica adsorbita di 0.4 mmol/l. Invece, la sua capacità di adsorbimento viene meno a 250 °C, temperatura abbastanza elevata da causare fenomeni termici che ostacolano l'adsorbimento delle molecole di CO₂ fino a ridurre la quantità adsorbita ad un valore di 0.1 mmol/l. Anche in questo caso osservando i valori numerici dei risultati delle prove di adsorbimento per i vari campioni alle diverse temperature, riassunti in **Tabella 6.7**, si nota che il campione che si è dimostrato più performante è il campione NaLTA01, che possiede la minore granulometria media e di conseguenza una maggiore area superficiale.

Tabella 6.7 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita dai campioni di NaLTA di diversa granulometria media, ottenuti dalle prove a differenti temperature.

NaLTA	Temperatura (°C)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
NaLTA01 (0.15 mm)	20	92	2.1
	50	77	1.7
	150	17	0.4
	250	6	0.1
NaLTA02 (0.2-0.5 mm)	20	87	2
	50	76	1.7
	150	15	0.3
	250	6	0.1
NaLTA05 (0.5-0.9 mm)	20	85	1.9
	50	72	1.6
	150	14	0.3
	250	6	0.1
NaLTA09 (0.9-2 mm)	20	80	1.9
	50	69	1.6
	150	14	0.3
	250	6	0.1
NaLTA20 (2-3.15 mm)	20	77	1.8
	50	60	1.6
	150	13	0.3
	250	3	0.1

Il secondo materiale che è stato impiegato in questa seconda fase di prove sperimentali è la zeolite 13X. Le curve di adsorbimento di tale materiale, graficate grazie ai risultati delle diverse prove effettuate, sono state rappresentate in **Figura 6.11**. La zeolite 13X mostra, nei risultati delle prove di adsorbimento, un'ottima capacità adsorbente nei confronti dell'anidride carbonica, in particolar modo nelle prove effettuate alle temperature meno elevate. Infatti, osservando le curve di adsorbimento, si può riscontrare che questo materiale mostri un tempo di adsorbimento più lungo rispetto ai campioni di NaLTA testati in precedenza. Questi ultimi terminavano l'adsorbimento dell'anidride carbonica con un tempo massimo di circa 11 minuti, nella prova con il campione in polvere a 20 °C, mentre il campione di zeolite 13X alle stesse condizioni ha mostrato un tempo di adsorbimento di circa 14 minuti. Anche in questo caso, come è avvenuto per gli altri materiali già testati, la capacità adsorbente diminuisce all'aumentare della temperatura a causa dell'instaurarsi dei fenomeni termici già citati, ma questo materiale sembra accusare un peggioramento maggiore delle prestazioni. Infatti le curve di adsorbimento delle prove effettuate a 250 °C risultano quasi sovrapposte alla curva di riferimento di bianco, questo significa che a questa temperatura la capacità di adsorbimento di questo materiale risulta quasi azzerata.

In **Figura 6.12, 6.13, 6.14, 6.15** sono state graficate le curve di adsorbimento dei vari campioni di diversa granulometria a confronto alle differenti temperature di prova, sono state messe a confronto le loro capacità di adsorbimento e anche la quantità di anidride carbonica adsorbita in rapporto all'area superficiale.

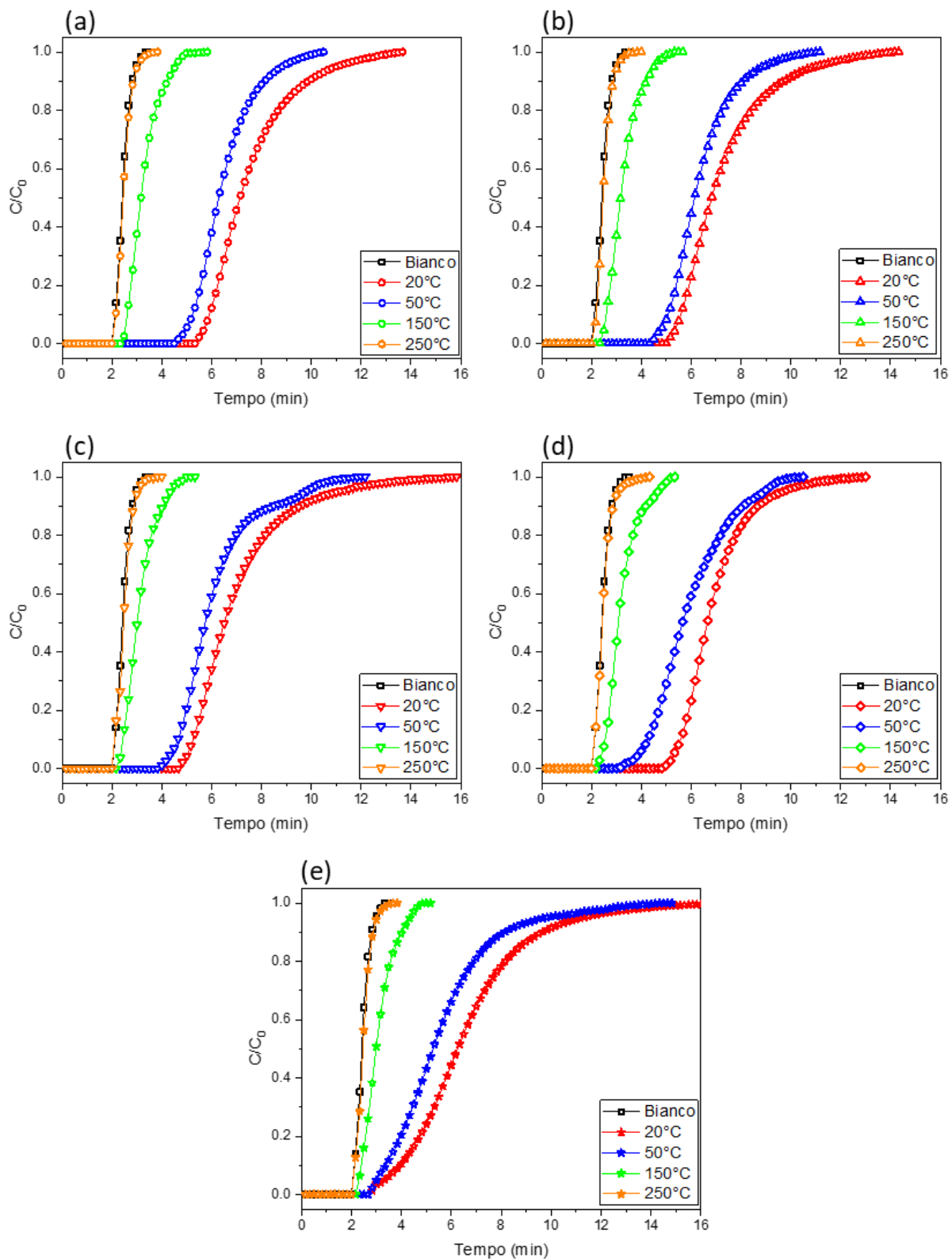


Figura 6.11 Rappresentazione grafica delle curve di assorbimento per tutti i campioni di zeolite 13X, rispettivamente: (a) per 13X01; (b) per 13X02; (c) per 13X05; (d) per 13X09; (e) per 13X20.

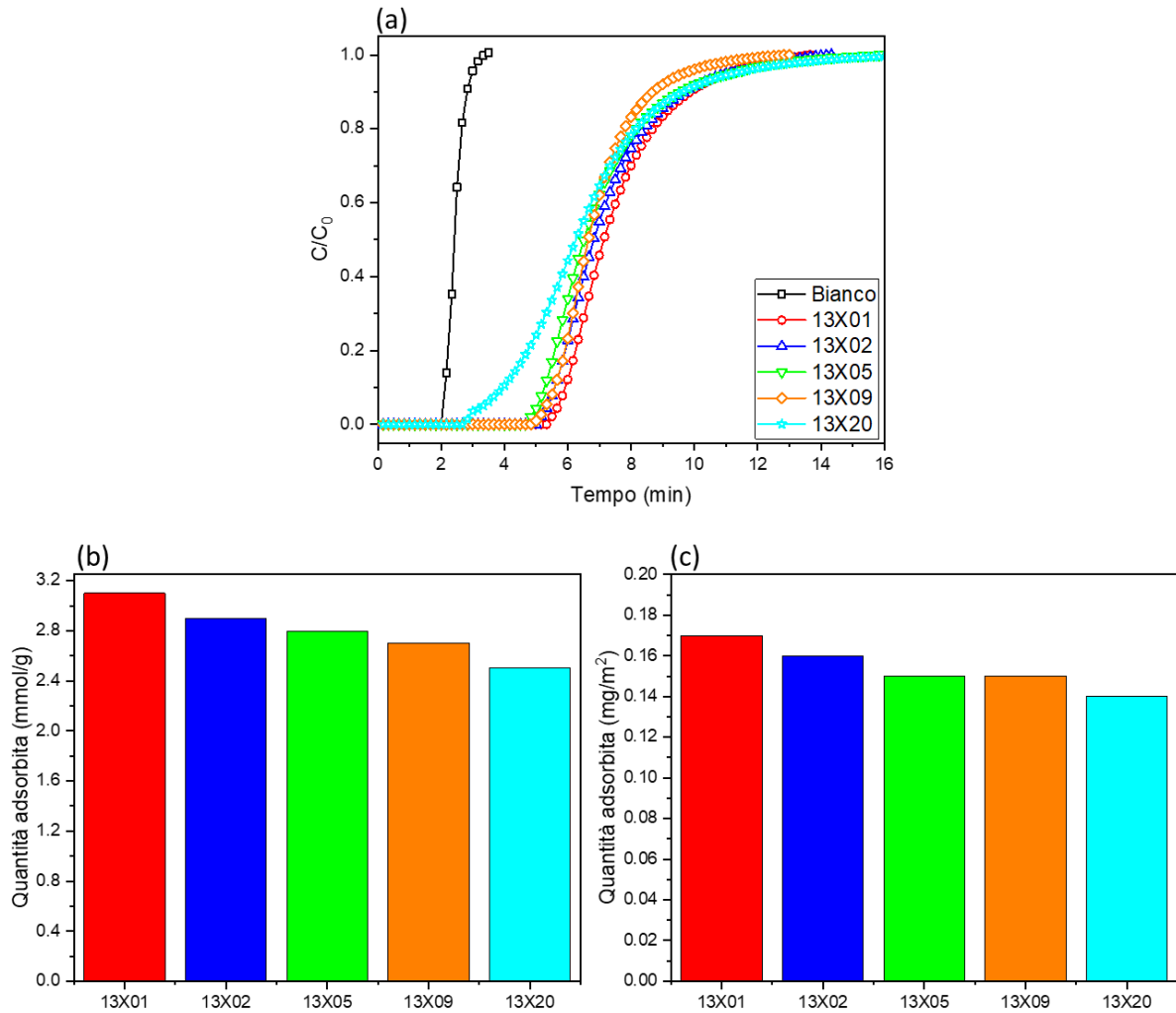


Figura 6.12 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di zeolite 13X a 20 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

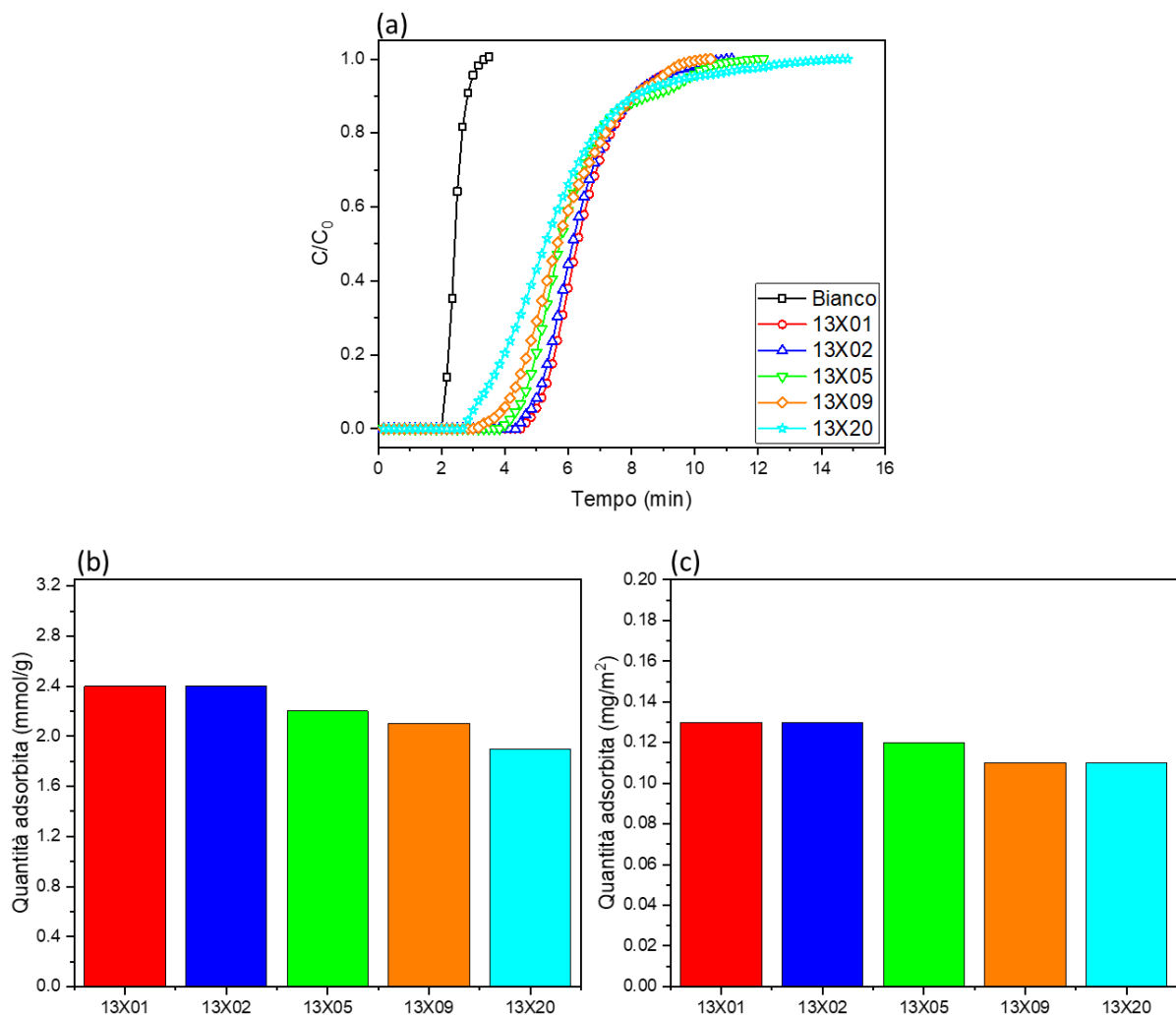


Figura 6.13 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di zeolite 13X a 50 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

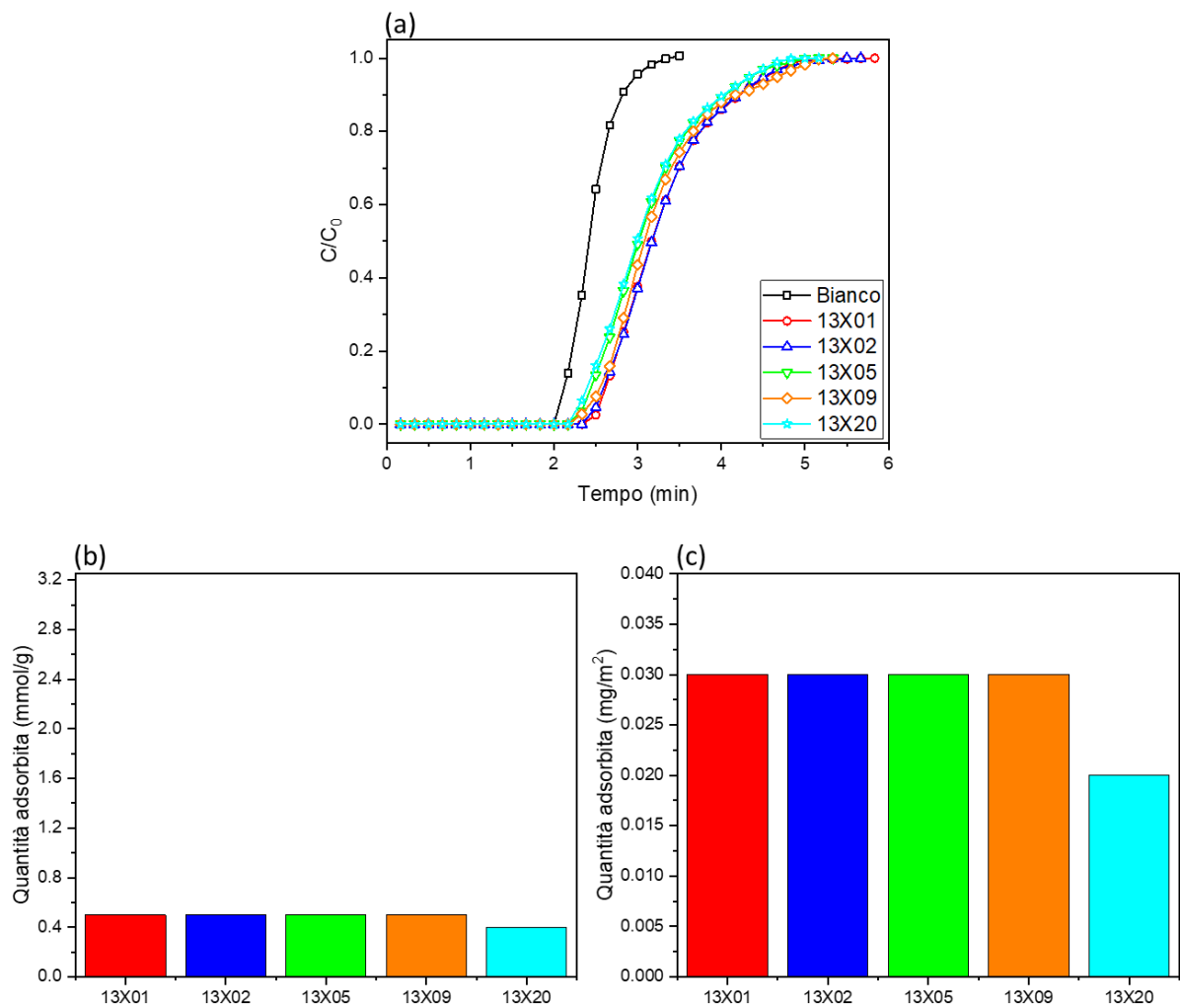


Figura 6.14 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di zeolite 13X a 150 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

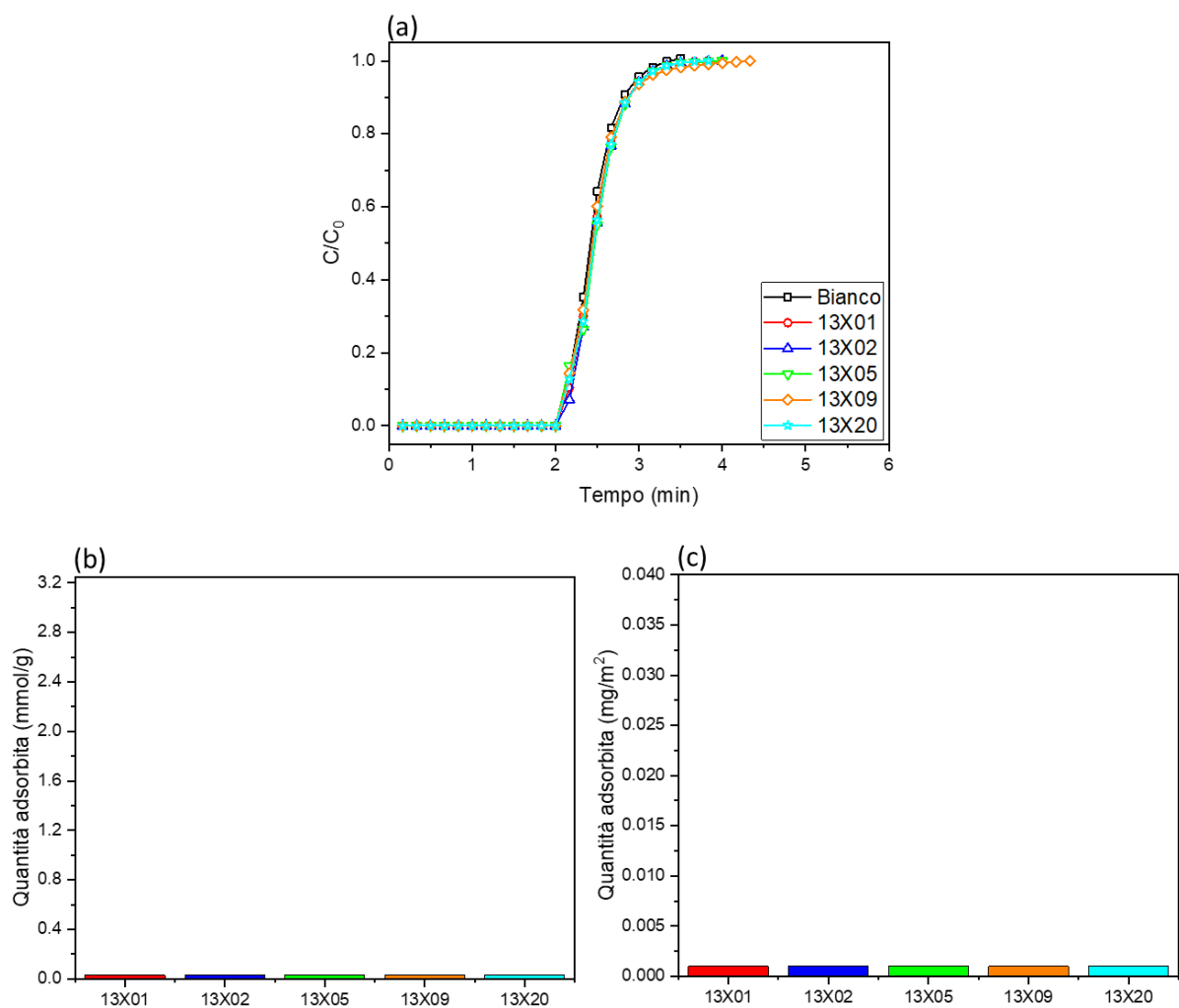


Figura 6.15 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di zeolite 13X a 250 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

Osservando le curve di adsorbimento delle prove effettuate con la zeolite 13X si nota che i campioni con granulometria media più grande mostrano dei tempi di adsorbimento più lunghi rispetto a quelli con granulometria inferiore. Ciò non significa però che possiedano una capacità adsorbente maggiore, infatti, i campioni con granulometria maggiore iniziano ad esaurirsi prima rispetto agli altri e la quantità di CO₂ totale adsorbita alla fine delle prove è stata inferiore. Ancora una volta il campione che mostra le prestazioni migliori risulta essere il campione in polvere, infatti 13X01 ha ottenuto buoni risultati di adsorbimento in tutte le prove, anche se con l'aumentare della temperatura le sue prestazioni si eguagliano sempre di più a quelle degli altri campioni di diversa granulometria e sono calate fino ad azzerarsi quasi del tutto alla temperatura di 250 °C. Tutti i valori numerici dei risultati delle prove di adsorbimento con la zeolite 13X alle diverse temperature sono stati schematizzati in **Tabella 6.8**.

Tabella 6.8 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita dai campioni di zeolite 13X di diversa granulometria media, ottenuti dalle prove a differenti temperature.

13X	Temperatura (°C)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
13X01 (0.15 mm)	20	136	3.1
	50	108	2.4
	150	23	0.5
	250	1	0
13X02 (0.2-0.5 mm)	20	129	2.9
	50	105	2.4
	150	23	0.5
	250	1	0
13X05 (0.5-0.9 mm)	20	123	2.8
	50	99	2.2
	150	22	0.5
	250	1	0
13X09 (0.9-2 mm)	20	119	2.7
	50	93	2.1
	150	21	0.5
	250	1	0
13X20 (2-3.15 mm)	20	112	2.5
	50	86	1.9
	150	18	0.4
	250	1	0

Il terzo materiale su cui sono state effettuate le prove di adsorbimento è stata l'idrotalcite HTSigma. Tale materiale è una idrotalcite di tipo Mg-Al con rapporto Mg/Al di 3:1, una classe di materiali che in letteratura sono stati molto studiati per impieghi in applicazioni ad alta temperatura e in questo studio si è voluto indagare le loro prestazioni anche a temperature più moderate. Osservando le curve di adsorbimento, che sono state schematizzate in **Figura 6.16**, si nota subito che questo materiale ha mostrato dei tempi di adsorbimento inferiori rispetto alle zeoliti NaLTA e 13X, esaurendo la loro capacità adsorbente in un tempo di circa 8 minuti. Inoltre, i campioni di HTSigma mostrano un andamento delle curve molto più verticale rispetto agli altri materiali adsorbenti studiati. In **Figura 6.17, 6.18, 6.19, 6.20** sono state graficate le curve di adsorbimento dei vari campioni di diversa granulometria a confronto alle e varie

temperature di prova, sono state messe a confronto le loro capacità di adsorbimento e anche la quantità di anidride carbonica adsorbita in rapporto all'area superficiale.

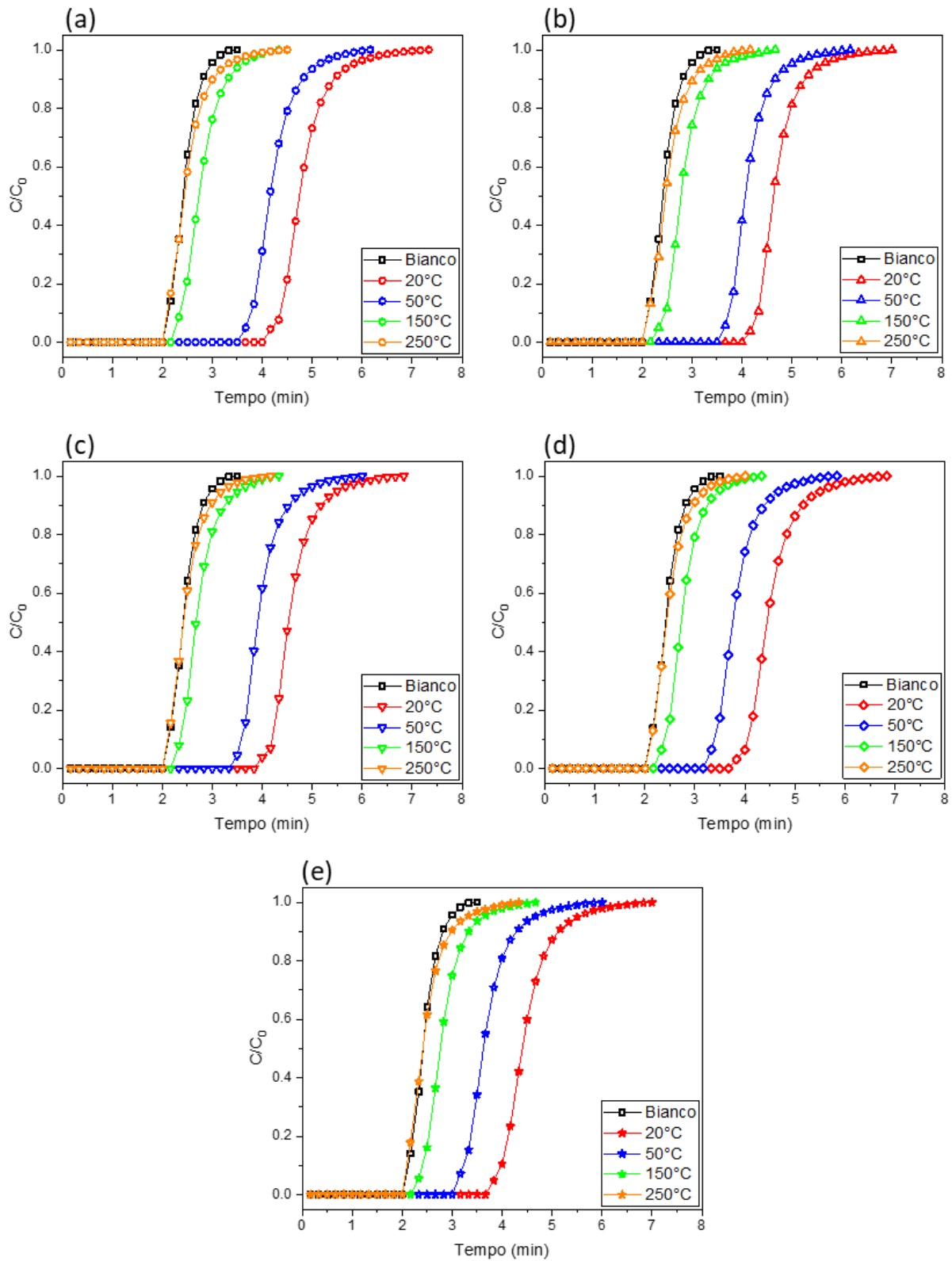


Figura 6.16 Rappresentazione grafica delle curve di assorbimento per tutti i campioni di HTSigma, rispettivamente: (a) per HTS01; (b) per HTS02; (c) per HTS05; (d) per HTS09; (e) per HTS20.

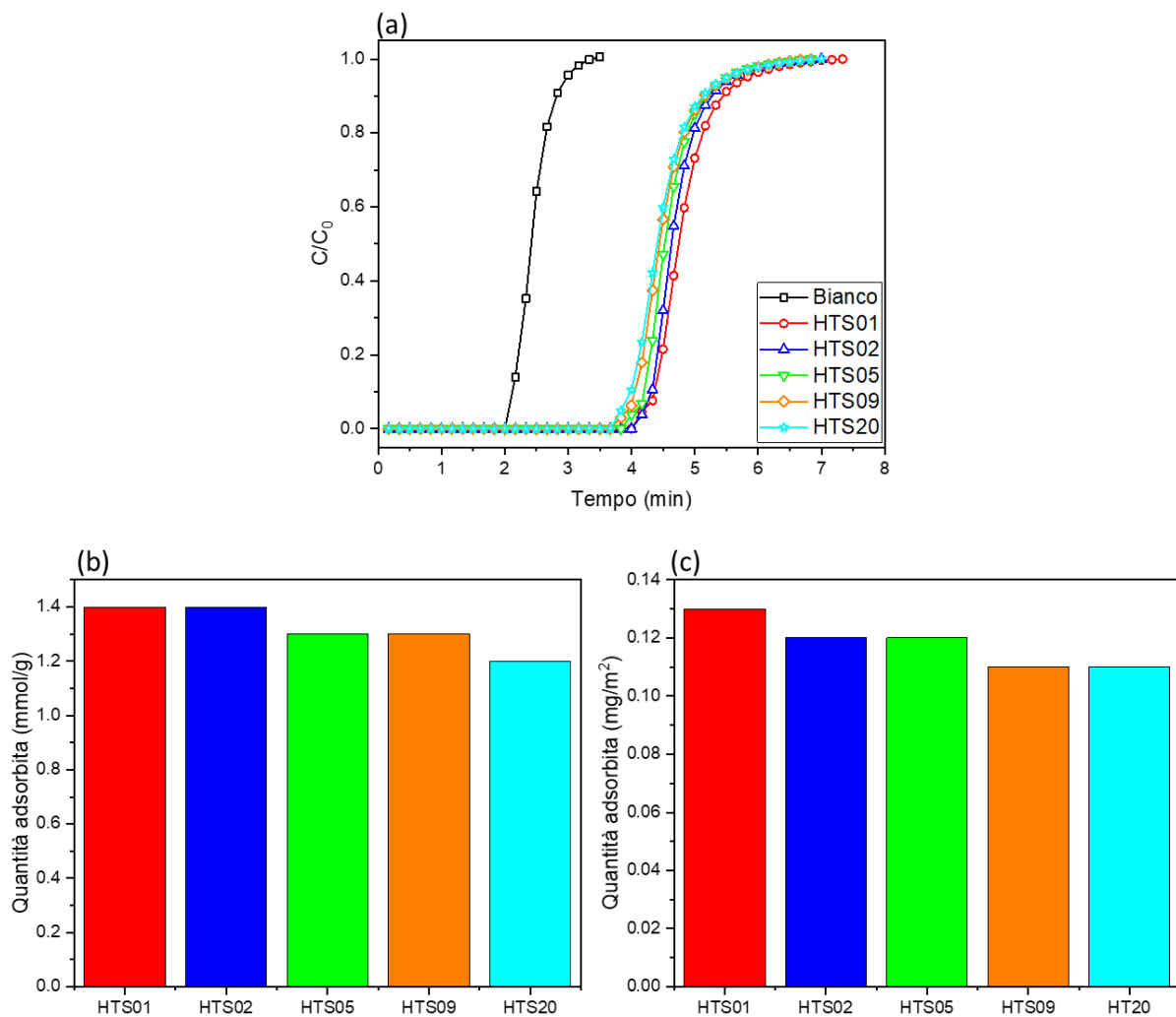


Figura 6.17 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di idrotalcite HTSigma a 20 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

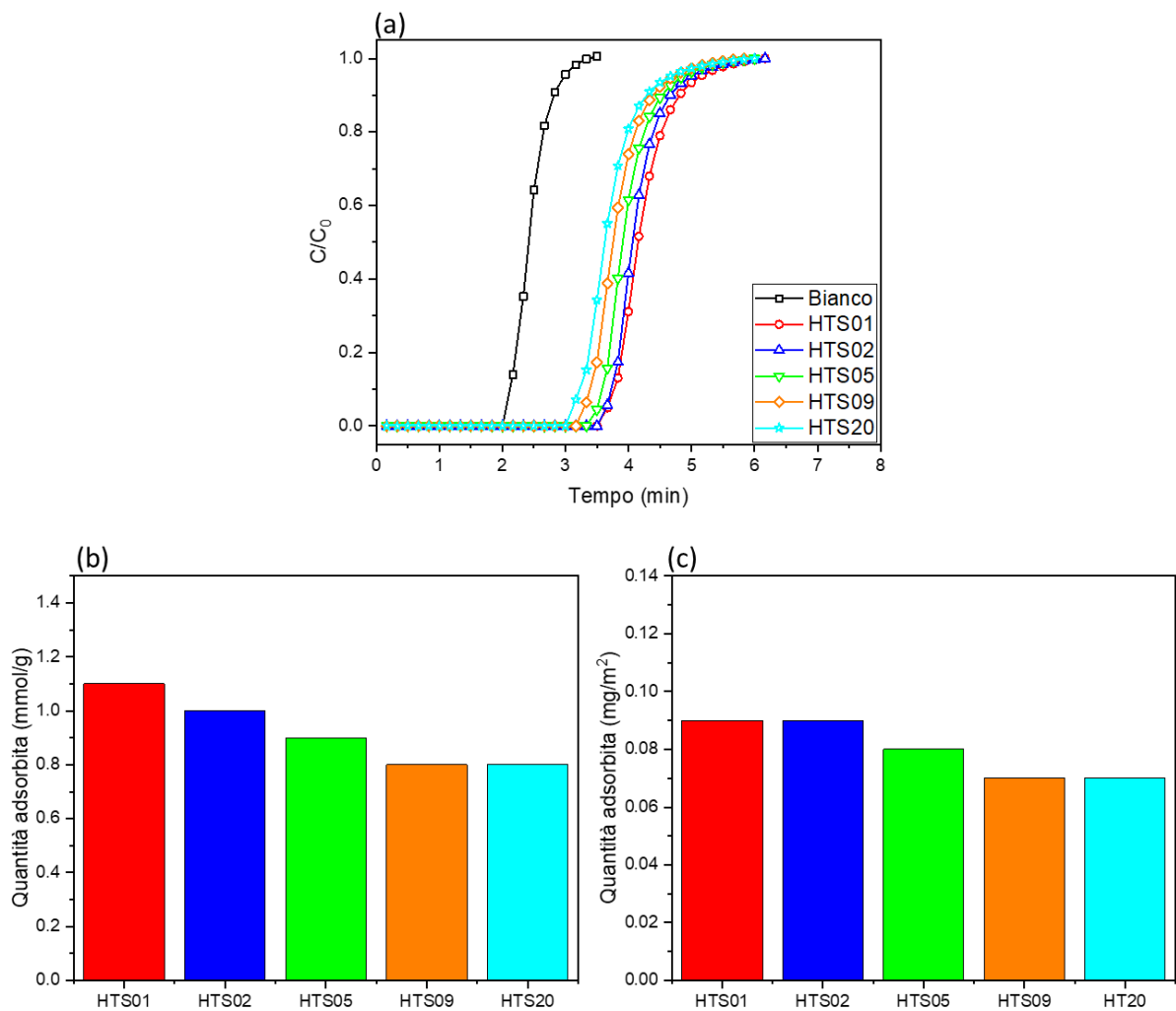


Figura 6.18 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di idrotalcite HTSigma a 50 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

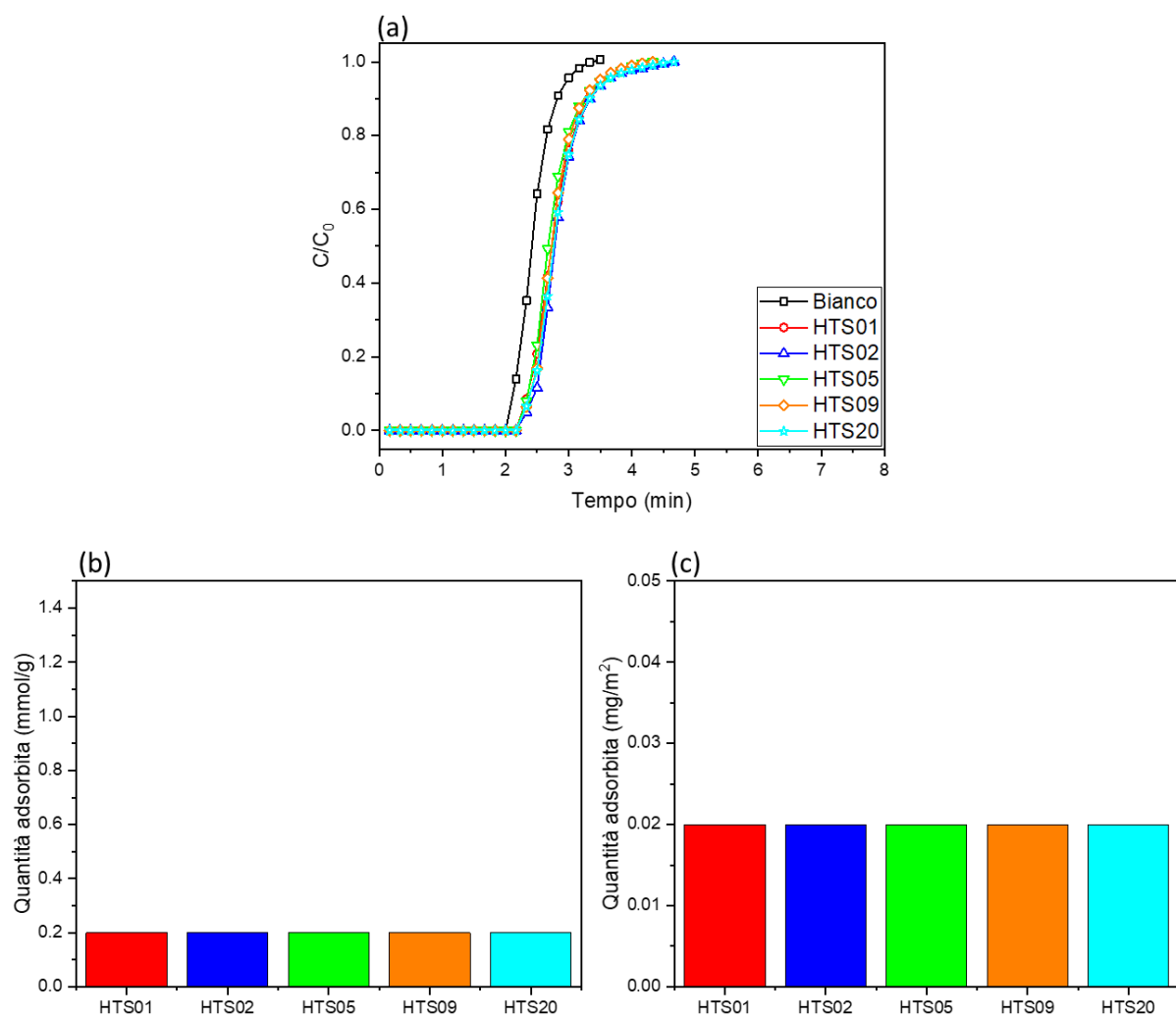


Figura 6.19 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di idrotalcite HTSigma a 150 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m².

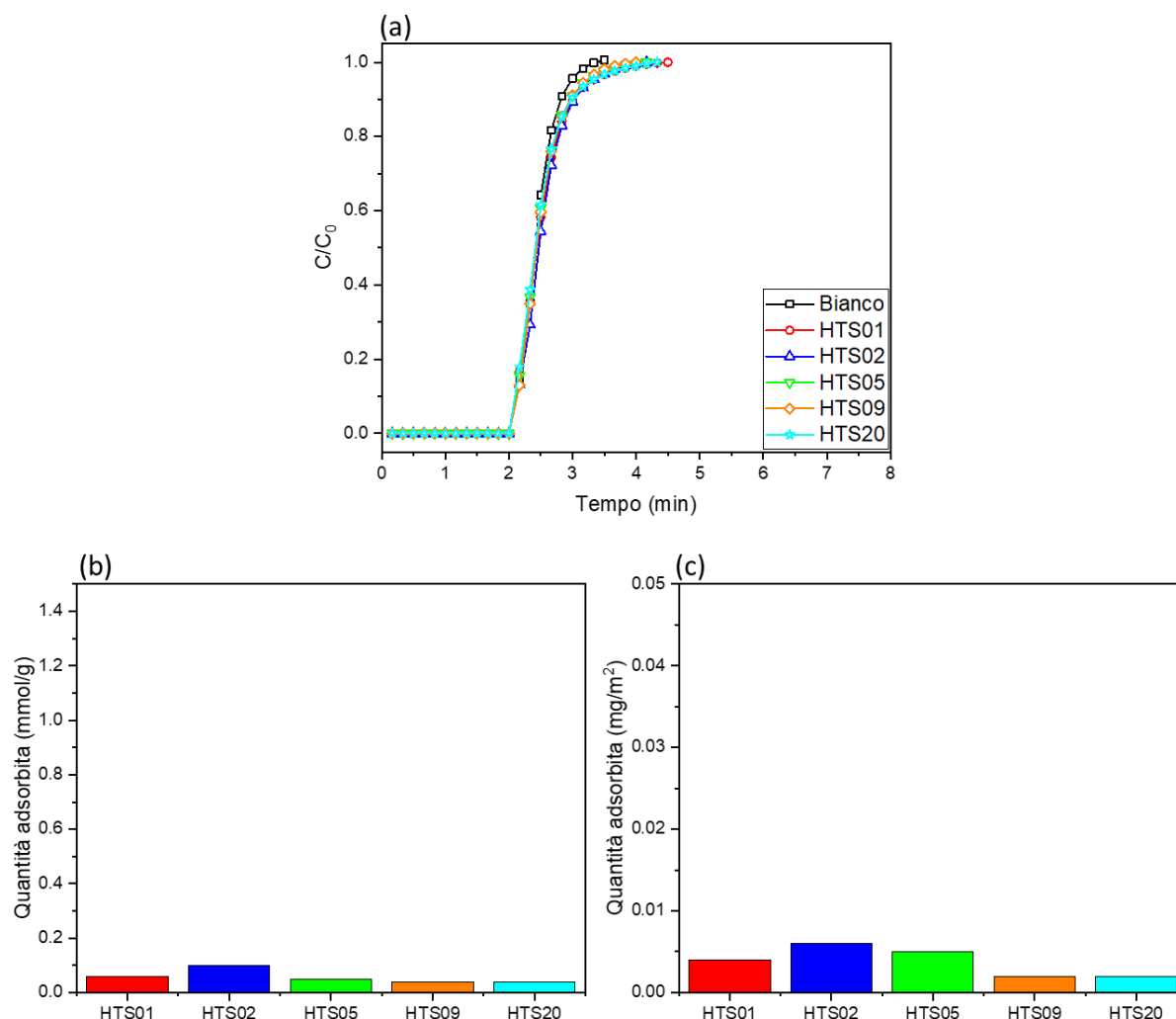


Figura 6.20 Rappresentazione grafica dei risultati delle prove effettuate con tutti i campioni di idrotalcite HTSigma a 250 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i campioni con diversa granulometria media; (b) capacità di adsorbimento dei vari campioni espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 .

Le curve di adsorbimento dei diversi campioni di HTSigma mostrano tutte un andamento simile anche se, come già riscontrato nelle precedenti prove, si può osservare che il campione in polvere HTS01, grazie alla sua maggiore area superficiale, si dimostra il più performante rispetto a quelli aventi granulometria media maggiore. Anche questo materiale, come la zeolite 13X, mostra dai risultati delle prove che a 250 °C la capacità di adsorbimento è stata quasi totalmente azzerata dai fenomeni termici che si instaurano a questa temperatura, infatti le curve ottenute dai risultati sono quasi sovrapposte alla curva della prova di bianco. Tutti i valori numerici dei risultati delle prove di adsorbimento con i campioni di idrotalcite HTSigma alle diverse temperature sono stati schematizzati in **Tabella 6.9**.

Tabella 6.9 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita dai campioni di idrotalcite HTSigma di diversa granulometria media, ottenuti dalle prove a differenti temperature.

HTSigma	Temperatura (°C)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
HTS01 (0.15 mm)	20	63	1.4
	50	47	1.1
	150	9	0.2
	250	2	0
HTS02 (0.2-0.5 mm)	20	60	1.4
	50	45	1
	150	11	0.2
	250	3	0.1
HTS05 (0.5-0.9 mm)	20	57	1.3
	50	41	0.9
	150	8	0.2
	250	1	0
HTS09 (0.9-2 mm)	20	55	1.3
	50	37	0.8
	150	9	0.2
	250	2	0
HTS20 (2-3.15 mm)	20	54	1.2
	50	34	0.8
	150	10	0.2
	250	1	0

Al fine di capire meglio le differenze in termini di prestazioni tra questi diversi materiali, impiegati nelle prove di adsorbimento della CO₂, è stato eseguito un confronto tra i risultati dei campioni in polvere (granulometria media 0,15 mm), che sono stati scelti siccome per tutti e tre i materiali si sono dimostrati i campioni più performanti nelle varie prove effettuate. I risultati di tale confronto sono stati schematizzati in **Figura 6.21, 6.22, 6.23, 6.24**.

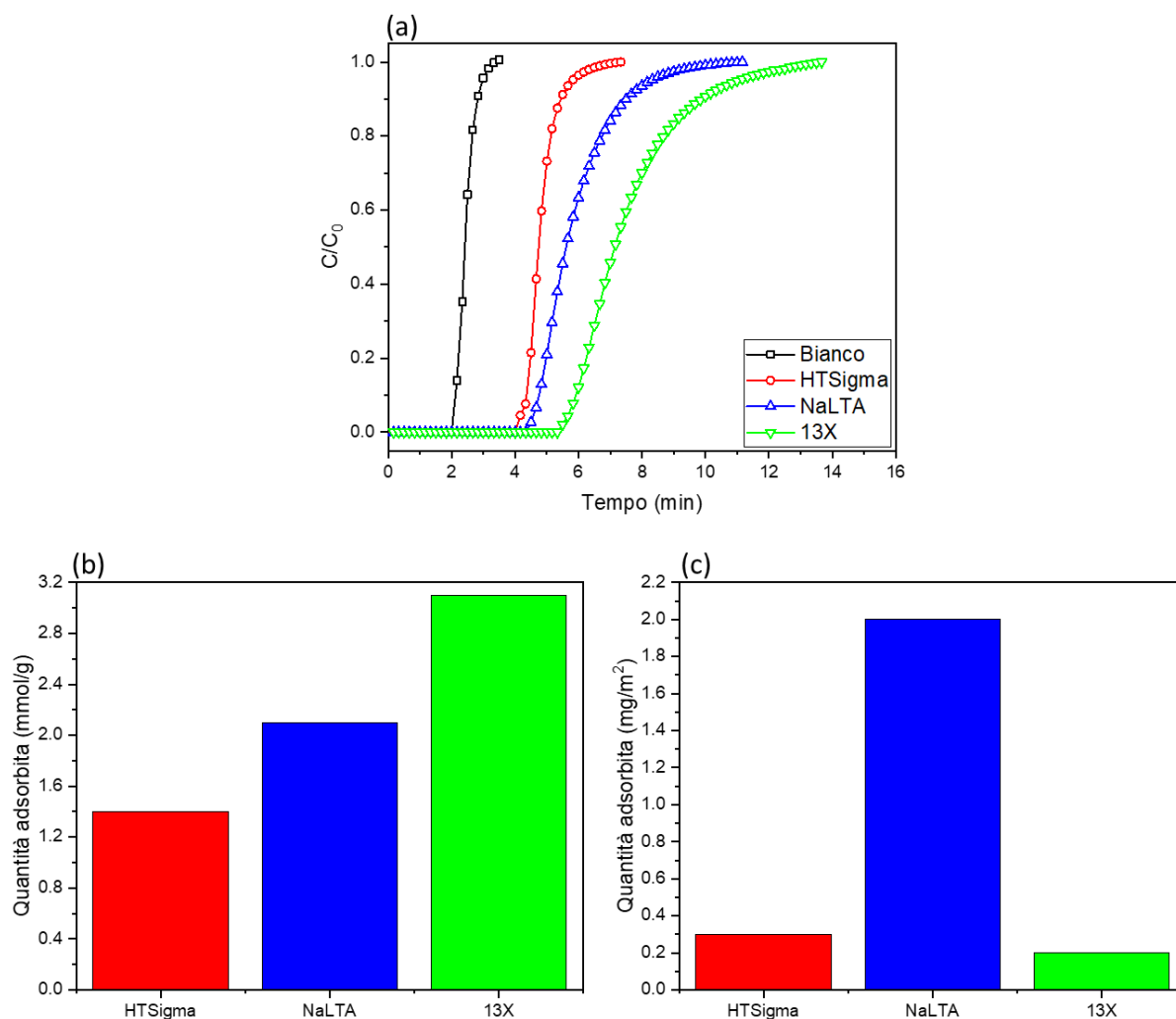


Figura 6.21 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con i campioni in polvere (granulometria media 0,15 mm) di idrotalcite HTSigma, zeolite NaLTA e zeolite 13X alla temperatura di 20 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

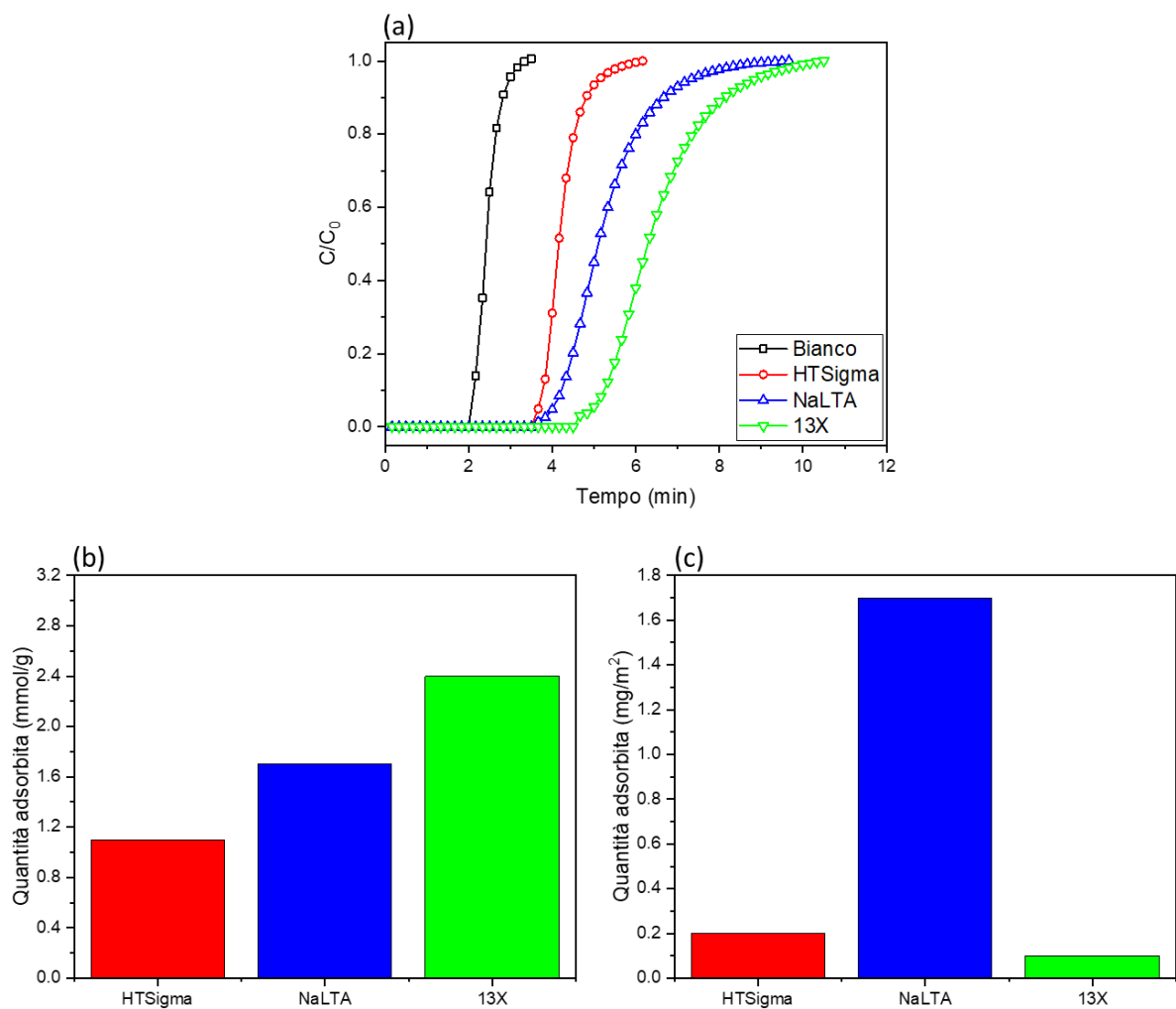


Figura 6.22 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con i campioni in polvere (granulometria media 0,15 mm) di idrotalcite HTSigma, zeolite NaLTA e zeolite 13X alla temperatura di 50 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m² dei diversi materiali.

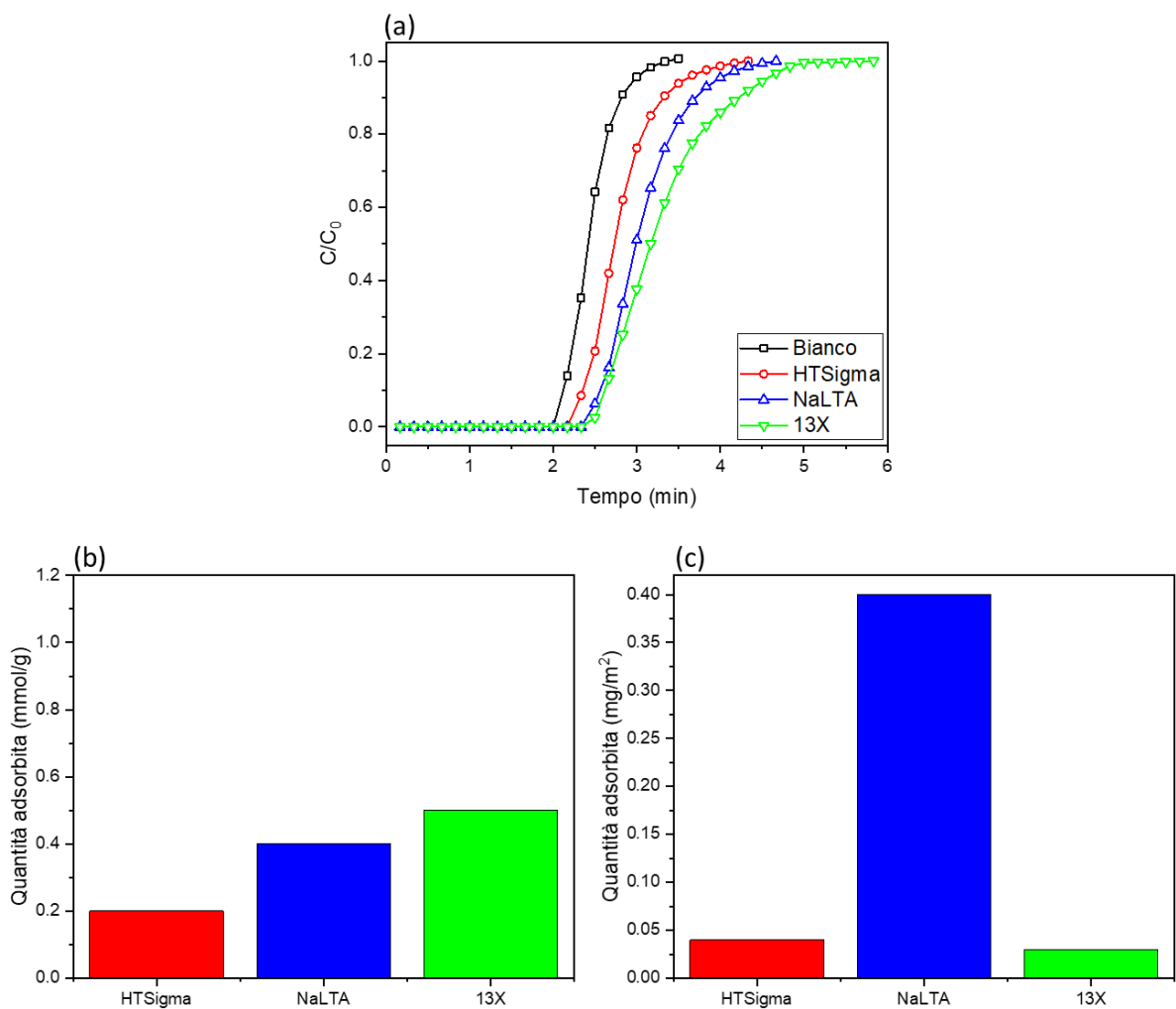


Figura 6.23 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con i campioni in polvere (granulometria media 0,15 mm) di idrotalcite HTSigma, zeolite NaLTA e zeolite 13X alla temperatura di 150 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

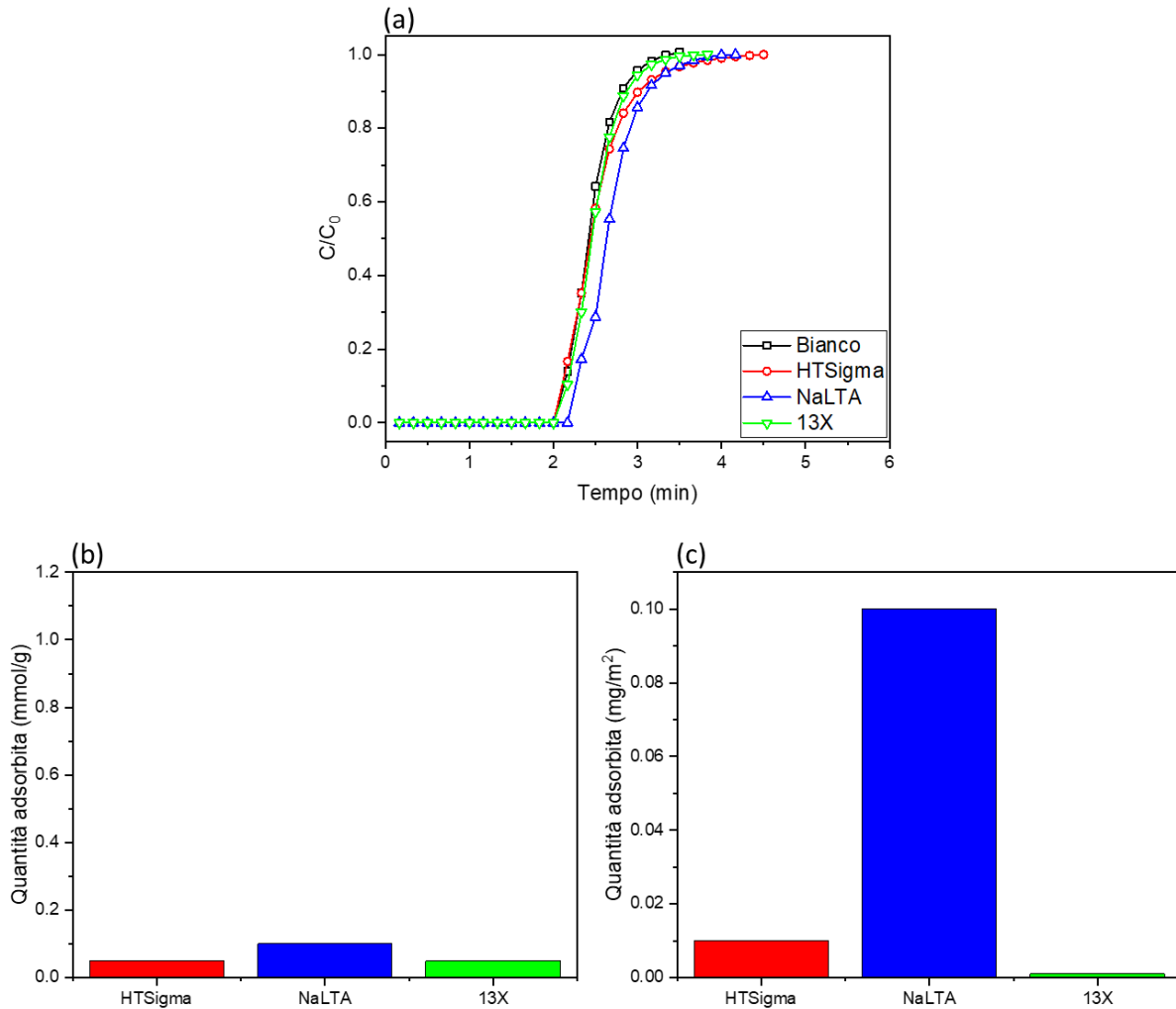


Figura 6.24 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con i campioni in polvere (granulometria media 0,15 mm) di idrotalcite HTSigma, zeolite NaLTA e zeolite 13X alla temperatura di 250 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

Osservando il confronto grafico tra questi tre materiali adsorbenti risalta subito la più efficace capacità adsorbente delle due zeoliti, NaLTA e 13X, in questo intervallo di temperature, rispetto all'idrotalcite HTSigma. Il campione di 13X si dimostra il campione migliore alla temperatura di 20 °C registrando una quantità di CO_2 adsorbita di 3.1 mmol per grammo di materiale. Questo può essere ricondotto al grande valore di area superficiale che possiede la zeolite 13X. Tuttavia, all'aumentare della temperatura, le prestazioni di questo materiale diminuiscono maggiormente rispetto all'altra zeolite, infatti a 250 °C la NaLTA ottiene il risultato migliore come capacità di adsorbimento. Questa zeolite sembra reggere meglio l'incremento termico. Infatti, dai risultati si può notare che la quantità di anidride carbonica adsorbita decresce meno velocemente rispetto alla 13X. Risulta anche importante considerare che la zeolite NaLTA possiede un'area superficiale inferiore rispetto alla zeolite 13X, ma possiede dei siti attivi più efficaci per la cattura dell'anidride carbonica che rendono comunque efficiente questo

materiale. I valori numerici dei risultati delle prove sostenute con questi tre materiali adsorbenti sono stati messi a confronto nella **Tabella 6.10**.

Tabella 6.10 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita dai campioni di NaLTA, 13X e HTSigma di granulometria media 0.15 mm, ottenuti dalle prove a differenti temperature.

Temperatura (°C)	Campione (300 mg; 0,15 mm)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
20	NaLTA	92	2.1
	13X	136	3.1
	HTSigma	63	1.4
50	NaLTA	77	1.7
	13X	108	2.4
	HTSigma	47	1.1
150	NaLTA	17	0.4
	13X	23	0.5
	HTSigma	9	0.2
250	NaLTA	6	0.1
	13X	1	0
	HTSigma	2	0

Considerando i dati ottenuti da tutte le prove, è facile notare che i campioni più performanti per ogni tipologia di materiali sono stati quelli in polvere, con granulometria media 0,15 mm. Inoltre, si può notare che questi materiali possiedono una buona capacità adsorbente ad una temperatura compresa tra i 20 °C e i 150 °C, mentre le loro prestazioni si riducono drasticamente a 250 °C.

Tenendo presente queste considerazioni è stato deciso di effettuare una serie di prove impiegando diversi materiali coinvolti in questo studio, rispettivamente: tre tipologie di zeoliti (Clino, NaLTA e CaLTA) e due tipologie di idrotalciti (HTUNITO e HTSigma). Per effettuare queste prove sono stati preparati dei campioni di ogni materiale di 300 mg, con granulometria media 0.15 mm, e perciò è stato utilizzato nelle prove un rapporto peso del materiale su portata di ingresso al reattore (W/F) di $7.5 \text{ g} \times \text{min} \times \text{l}^{-1}$. Questa volta è stato deciso di pretrattare i campioni ad una temperatura più elevata per una durata maggiore rispetto alle prove eseguite in precedenza, al fine di ottenere un maggior numero di siti attivi superficiali liberi e di conseguenza un materiale maggiormente attivato per l'adsorbimento della CO₂. Il pretrattamento termico dei campioni è stato effettuato all'interno del reattore, con una corrente costante di 40 ml/min di azoto, alla temperatura di 400 °C per una durata di 2 ore.

Sempre tenendo in considerazione i risultati delle prove precedentemente svolte, è stato deciso di effettuare le prove a quattro diverse temperature, rispettivamente 25 °C, 60 °C, 90 °C e 150 °C. Come in precedenza, le prove sono state eseguite immettendo nel reattore una corrente gassosa costante di 40 ml/min, composta da CO₂ al 10% e N₂ al 90% in volume. Inoltre, è stato deciso di testare la capacità di rigenerazione dei materiali effettuando due prove consecutive con lo stesso campione a 25°C. Il campione ha subito un primo pretrattamento termico ed è stato impiegato in una prova di adsorbimento a 25 °C, terminata la quale è stato nuovamente pretrattato termicamente, con le condizioni prima indicate, ed è stato impiegato per una seconda prova di adsorbimento, così da poter capire quanto siano resistenti questi materiali se sottoposti a cicli di adsorbimento-desorbimento. Le curve di adsorbimento di tutti i materiali sono state rappresentate graficamente in **Figura 6.25**.

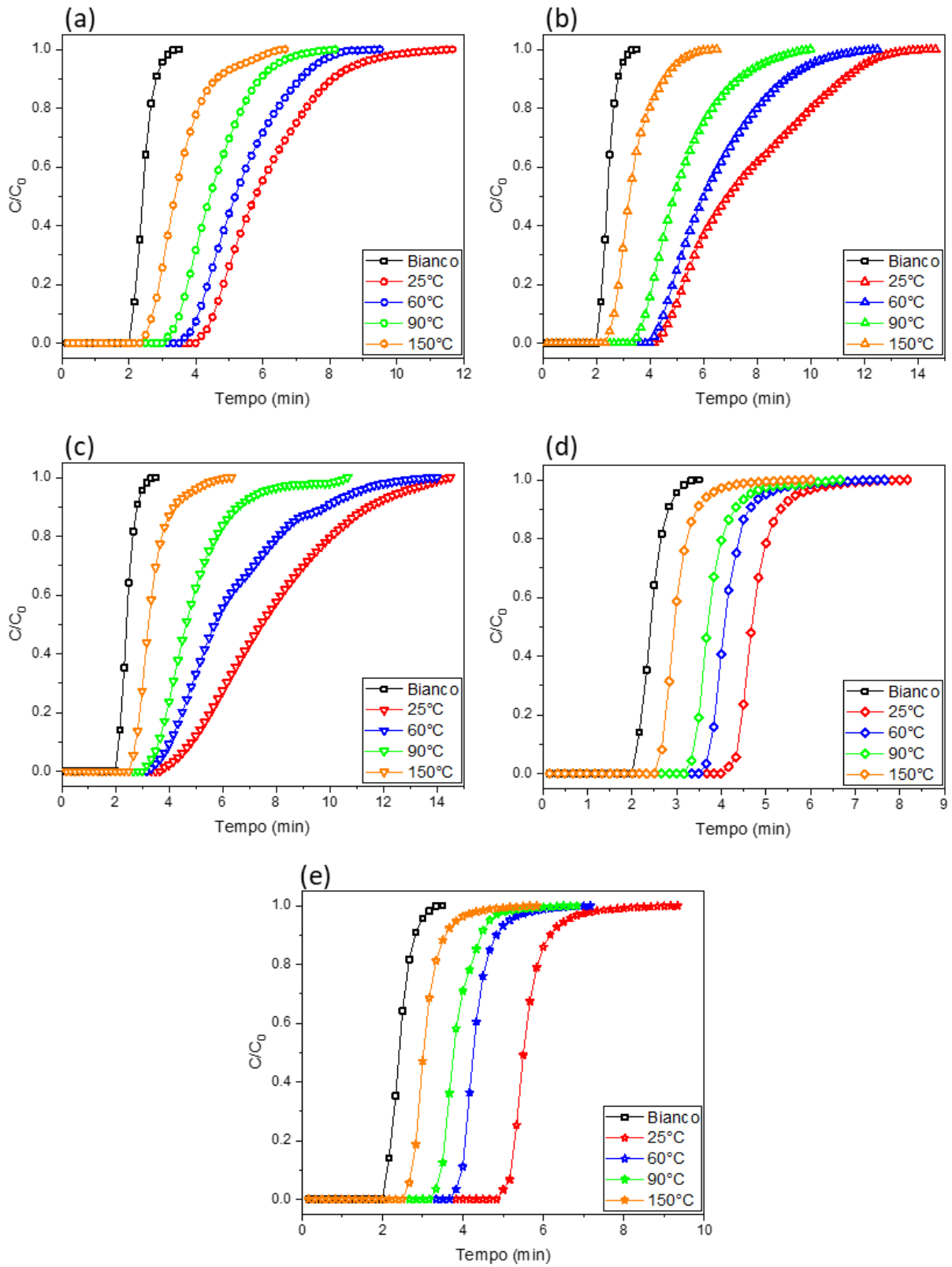


Figura 6.25 Rappresentazione grafica delle curve di adsorbimento della CO₂ per i diversi materiali: (a) Clino; (b) NaLTA; (c) CaLTA; (d) HTUNITO; (e) HTSigma

Dalle curve di adsorbimento si evince che le zeoliti, in questo range di temperature, possiedono una maggiore capacità di adsorbimento di anidride carbonica rispetto alle irdotalciti. Queste ultime, infatti, mostrano delle curve più verticali rispetto alle zeoliti, ed esauriscono la loro capacità adsorbente in un tempo inferiore. Per notare meglio le differenze nelle prestazioni di questi diversi materiali sono stati messi a confronto i risultati delle prove di adsorbimento dell'anidride carbonica. In **Figura 6.26, 6.27, 6.28, 6.29** sono state graficate le curve di adsorbimento dei diversi materiali a confronto alle differenti temperature di prova, sono state messe a confronto le loro capacità di adsorbimento e anche la quantità di anidride carbonica adsorbita in rapporto all'area superficiale.

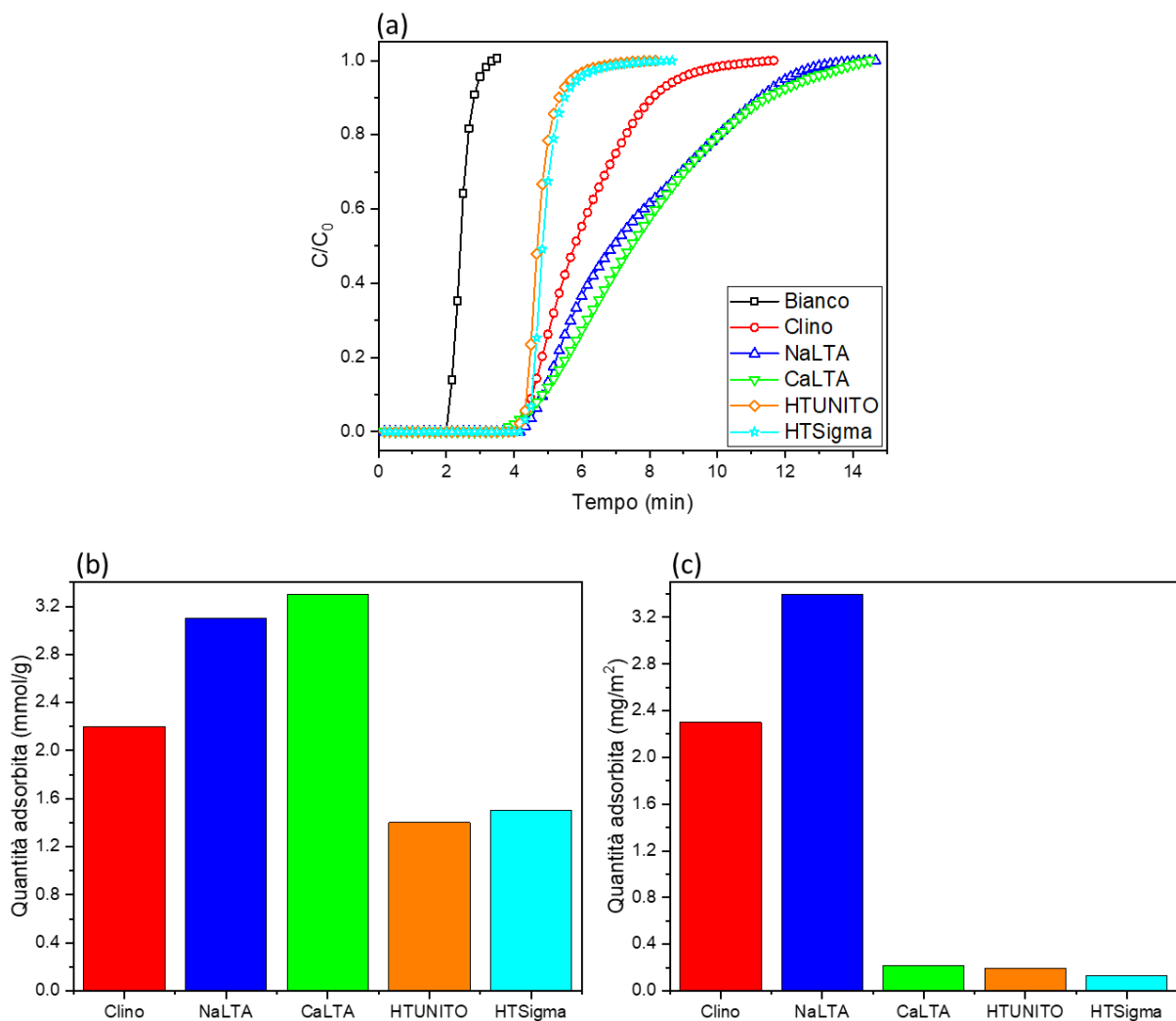


Figura 6.26 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei diversi materiali alla temperatura di 25 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

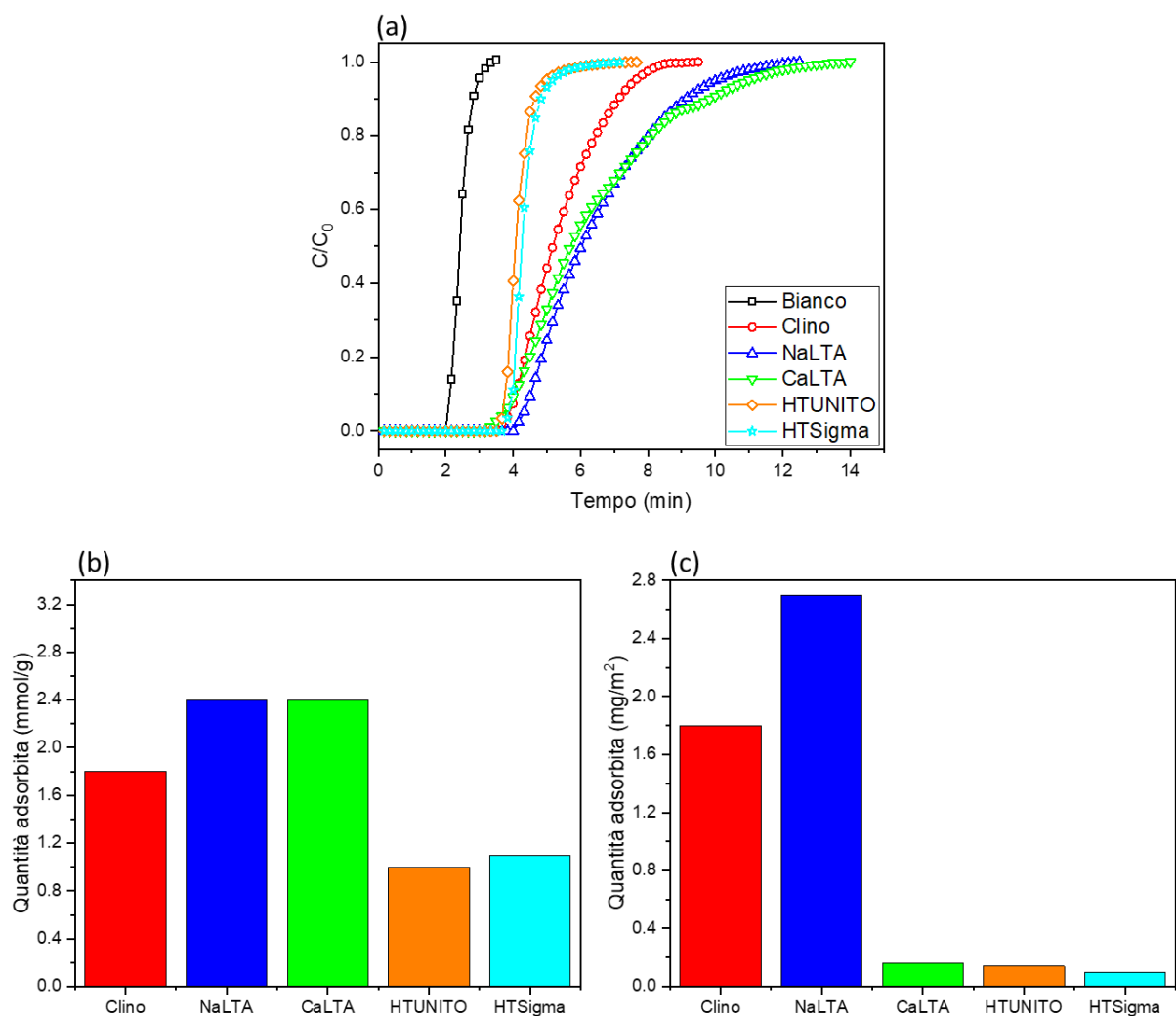


Figura 6.27 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei diversi materiali alla temperatura di 60 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

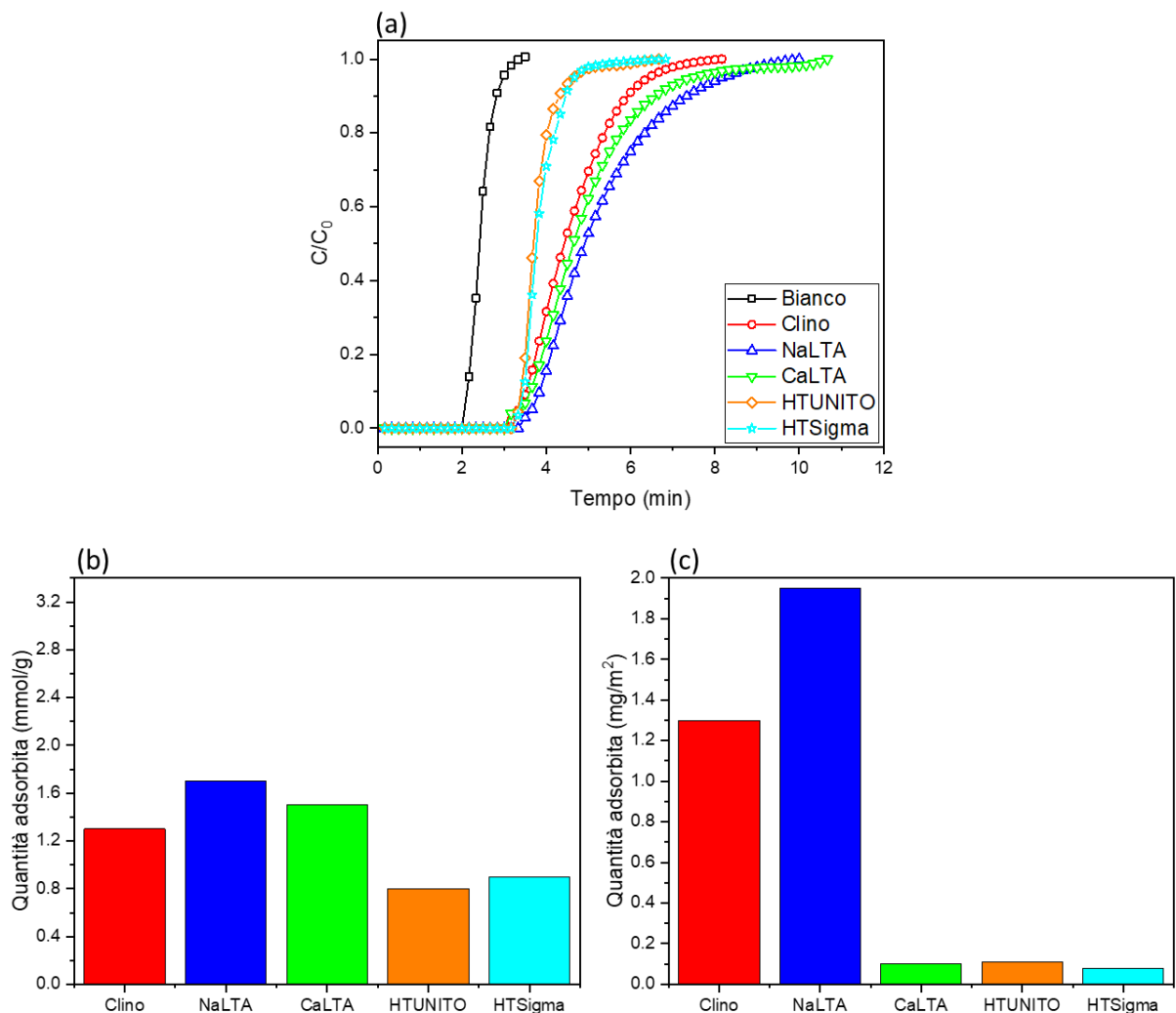


Figura 6.28 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei diversi materiali alla temperatura di 90 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m² dei diversi materiali.

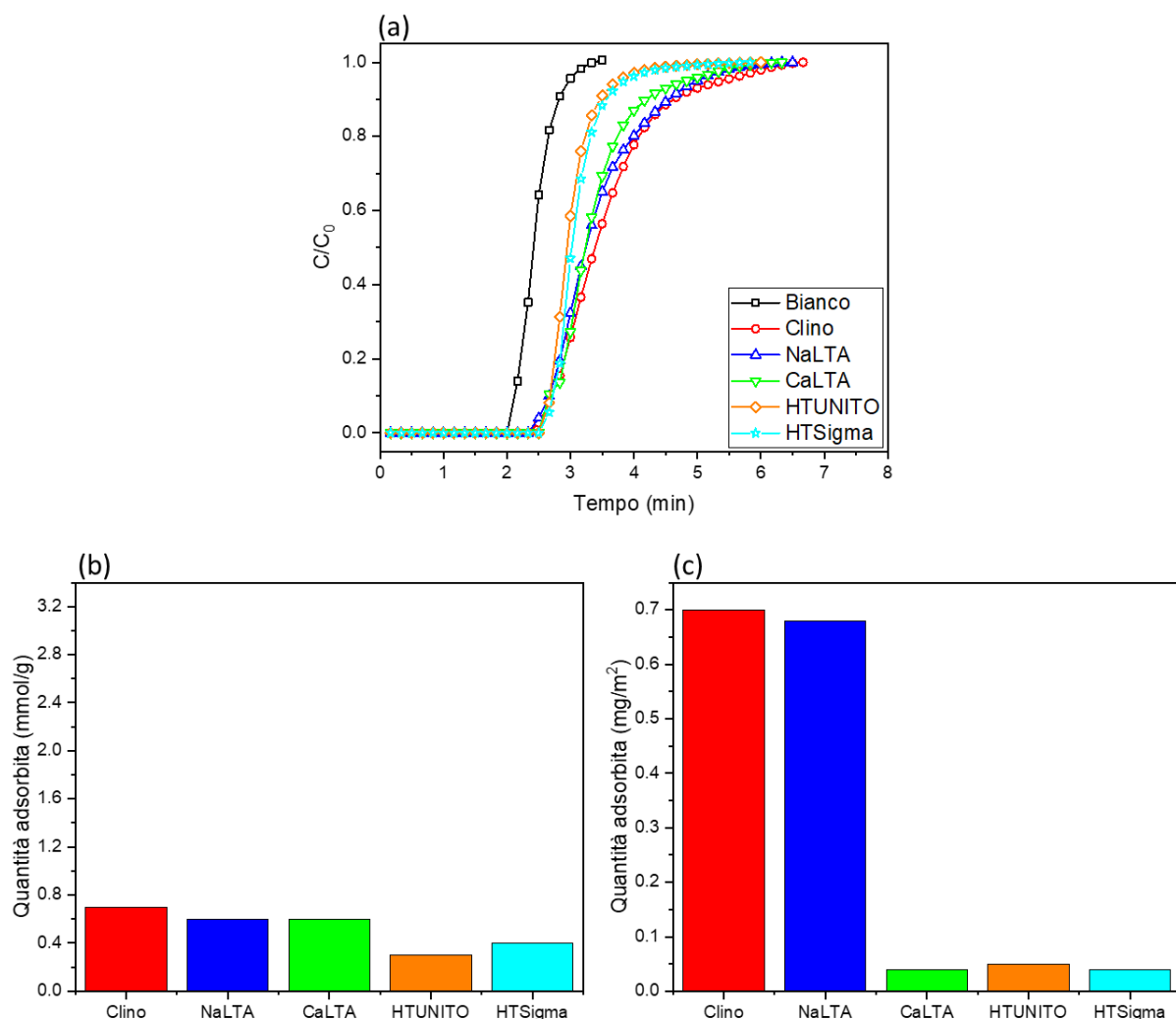


Figura 6.29 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei diversi materiali alla temperatura di 90 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

Osservando i risultati si può notare che applicando un pretrattamento termico più spinto, cioè ad una temperatura maggiore per più tempo, tutti i materiali, alcuni più di altri, hanno mostrato una maggiore capacità di adsorbimento. Questo è probabilmente dovuto al fatto che il pretrattamento ha liberato in modo più efficiente i siti attivi che erano occupati da altre molecole e ha reso i materiali più performanti nell'adsorbire anidride carbonica.

Si nota che alla temperatura di 25 °C le due zeoliti LTA (NaLTA e CaLTA) hanno mostrato un lungo tempo di adsorbimento ottenendo una grande quantità adsorbita di CO_2 , rispettivamente 3.1 mmol/g per NaLTA e 3,3 mmol/g per CaLTA. Inoltre, va considerato che CaLTA possiede un'area superficiale molto maggiore rispetto alla zeolite NaLTA ma le quantità adsorbite dai due materiali non sono così tanto diverse. Questo indica probabilmente che i siti attivi di NaLTA risultano essere più efficaci nell'attrarre le molecole di anidride carbonica rispetto all'altra zeolite di tipo LTA.

Un altro risultato non indifferente lo ottiene il campione Clino che alla temperatura di 25 °C adsorbe 2.2 mmol/g di anidride carbonica, valore inferiore rispetto alle due zeoliti LTA ma comunque un buon risultato considerando che questo materiale è di origine naturale e non ha subito trattamenti particolari per essere reso più attivo. Inoltre si può notare che all'aumentare della temperatura la quantità di CO₂ adsorbita dal campione Clino si avvicina sempre di più a quella adsorbita dai due campioni di zeoliti LTA. Per di più, alla temperatura di 150 °C il campione Clino adsorbe una quantità di anidride carbonica maggiore, con il valore di 0.7 mmol/g, rispetto a tutti gli altri campioni sottolineando ancora una volta la buona resistenza termica della capacità adsorbente della clinoptilolite alle temperature più elevate.

Le due idrotalciti HTUNITO e HTSigma, essendo della stessa tipologia Mg-Al e avendo lo stesso rapporto Mg/Al (3:1), hanno mostrato curve di adsorbimento abbastanza simili, e di conseguenza anche simili valori di CO₂ adsorbita. I grafici delle loro curve mostrano che la loro capacità di adsorbimento si esaurisce per tempi inferiori rispetto alle zeoliti. Come è noto, le idrotalciti possiedono una buona capacità adsorbente nei confronti dell'anidride carbonica ma a queste temperature i loro siti superficiali non risultano abbastanza attivi per essere competitive come invece si sono dimostrate le zeoliti.

Il confronto tra tutti i risultati numerici è stato schematizzato in **Tabella 6.11**, dove sono state riportate le quantità di CO₂ adsorbita dai diversi materiali impiegati nelle prove alle differenti temperature.

Tabella 6.11 Rappresentazione schematica della quantità di CO₂ adsorbita da tutti i campioni dei diversi materiali ottenuti dalle prove a differenti temperature.

Temperatura (°C)	Campione (300 mg; 0,15 mm)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
25	Clino	98	2.2
	NaLTA	137	3.1
	CaLTA	145	3.3
	HTUNITO	62	1.4
	HTSigma	66	1.5
60	Clino	79	1.8
	NaLTA	108	2.4
	CaLTA	105	2.4
	HTUNITO	45	1
	HTSigma	50	1.1
90	Clino	57	1.3
	NaLTA	78	1.7
	CaLTA	67	1.5
	HTUNITO	36	0.8
	HTSigma	38	0.9
150	Clino	30	0.7
	NaLTA	27	0.6
	CaLTA	25	0.6
	HTUNITO	15	0.3
	HTSigma	18	0.4

Come già detto in precedenza nel capitolo 5.2.2, le idrotalciti sono state molto studiate per applicazioni di adsorbimento della CO₂ alle alte temperature. Infatti questa tipologia di materiale risulta essere maggiormente performante ad una temperatura superiore a 300 °C siccome il raggiungimento di tali temperature causano modifiche strutturali che donano una maggiore porosità al materiale e, di conseguenza, una maggiore capacità di adsorbimento nei confronti dell'anidride carbonica. Per verificare questa proprietà sono state effettuate due prove a 400 °C con i due campioni di idrotalciti, HTUNITO e HTSigma, e le curve di adsorbimento sono state messe a confronto con le prove effettuate con questi materiali alle temperature meno elevate in **Figura 6.30**. I risultati numerici di tale confronto sono stati schematizzati in **Tabella 6.12**.

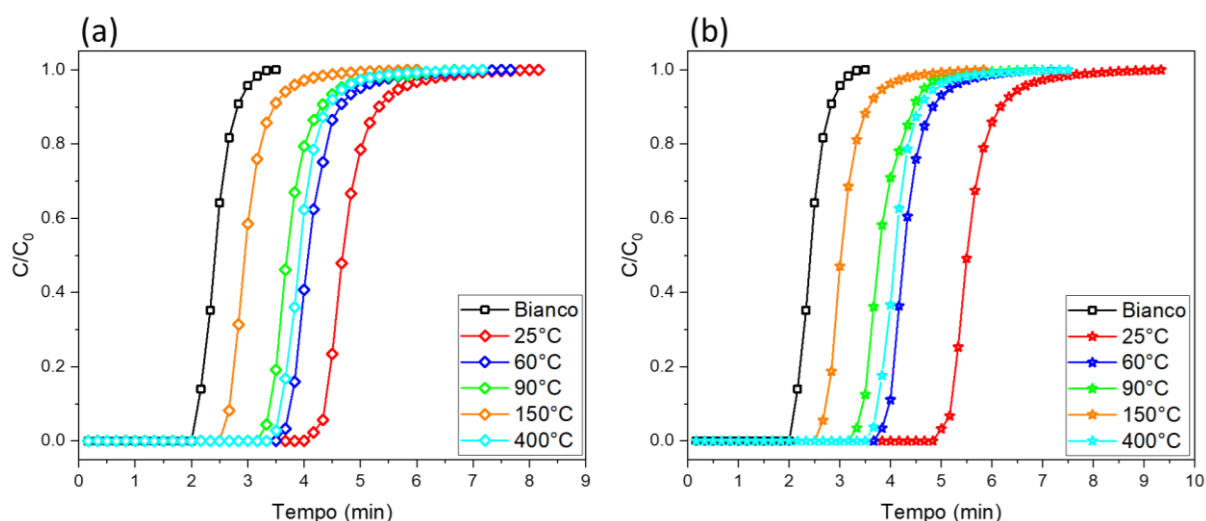


Figura 6.30 Rappresentazione grafica delle prove a 400 °C, confrontate con quelle alle altre temperature meno elevate, per i campioni (300 mg; 0,15 mm) rispettivamente di: (a) HTUNITO; (b) HTSigma.

Tabella 6.12 Rappresentazione schematica dei valori numerici delle capacità di adsorbimento di CO₂ delle due idrotalciti, HTUNITO e HTSigma, a tutte le temperature di prova.

Temperatura (°C)	Campione (300 mg; 0,15 mm)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
25	HTUNITO	62	1.4
	HTSigma	66	1.5
60	HTUNITO	45	1
	HTSigma	50	1.1
90	HTUNITO	36	0.8
	HTSigma	38	0.9
150	HTUNITO	15	0.3
	HTSigma	18	0.4
400	HTUNITO	41	0.9
	HTSigma	45	1

Osservando i risultati si nota che le curve della prova di adsorbimento della CO₂ a 400 °C per entrambe le idrotalciti si posizionano nel grafico vicino alle curve della prova a 60 °C. Ciò significa che la capacità di adsorbimento di tali materiali è risultata simile alle condizioni di temperatura di 60 °C e 400 °C. Infatti le due idrotalciti adsorbono una quantità di anidride carbonica rispettivamente di 0.9 mmol/g per il campione di HTUNITO e 1 mmol/g per il campione di HTSigma. Questo incremento di prestazioni rappresenta un ottimo risultato sfruttabile in applicazioni di adsorbimento ad alta temperatura siccome le zeoliti azzerano la loro capacità di adsorbimento in tali condizioni.

A questo punto si è voluta testare la capacità di rigenerazione dei materiali studiati in questo lavoro effettuando due prove di adsorbimento di CO₂ consecutive con lo stesso campione. Dopo essere stato pretrattato a 400 °C per 2 ore con un flusso di N₂ di 40 ml/min, il campione è stato utilizzato per una prova di adsorbimento, terminata la quale è stato rigenerato riportandolo alle stesse condizioni operative impiegate nel pretrattamento termico. Terminata la rigenerazione del campione è stata effettuata una seconda prova di adsorbimento e le curve di adsorbimento e i risultati numerici delle due prove sono stati messi a confronto rispettivamente in **Figura 6.31** e **Tabella 6.13**.

Le due prove consecutive a 25 °C hanno prodotto due curve di adsorbimento che sono quasi sovrapposte. Da questo risultato si evince che tutti i materiali utilizzati in queste prove possiedono un'ottima capacità di rigenerazione e di conseguenza possono essere efficacemente impiegati in applicazioni di adsorbimento-desorbimento ciclici rimandando performanti in ogni prova eseguita e mantenendo quasi intatta la loro capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica. Infatti dopo aver eseguito la prima prova ed essere stati rigenerati con un trattamento termico, tutti i materiali sono riusciti a recuperare più del 95% della loro capacità di adsorbimento della CO₂ mostrata nella prova iniziale. Ciò significa che a queste temperature e in queste condizioni operative la formazione di carbonati o altri composti che riducono la capacità di adsorbimento dei materiali non risulta essere un fenomeno che si presenta in maniera significativa.

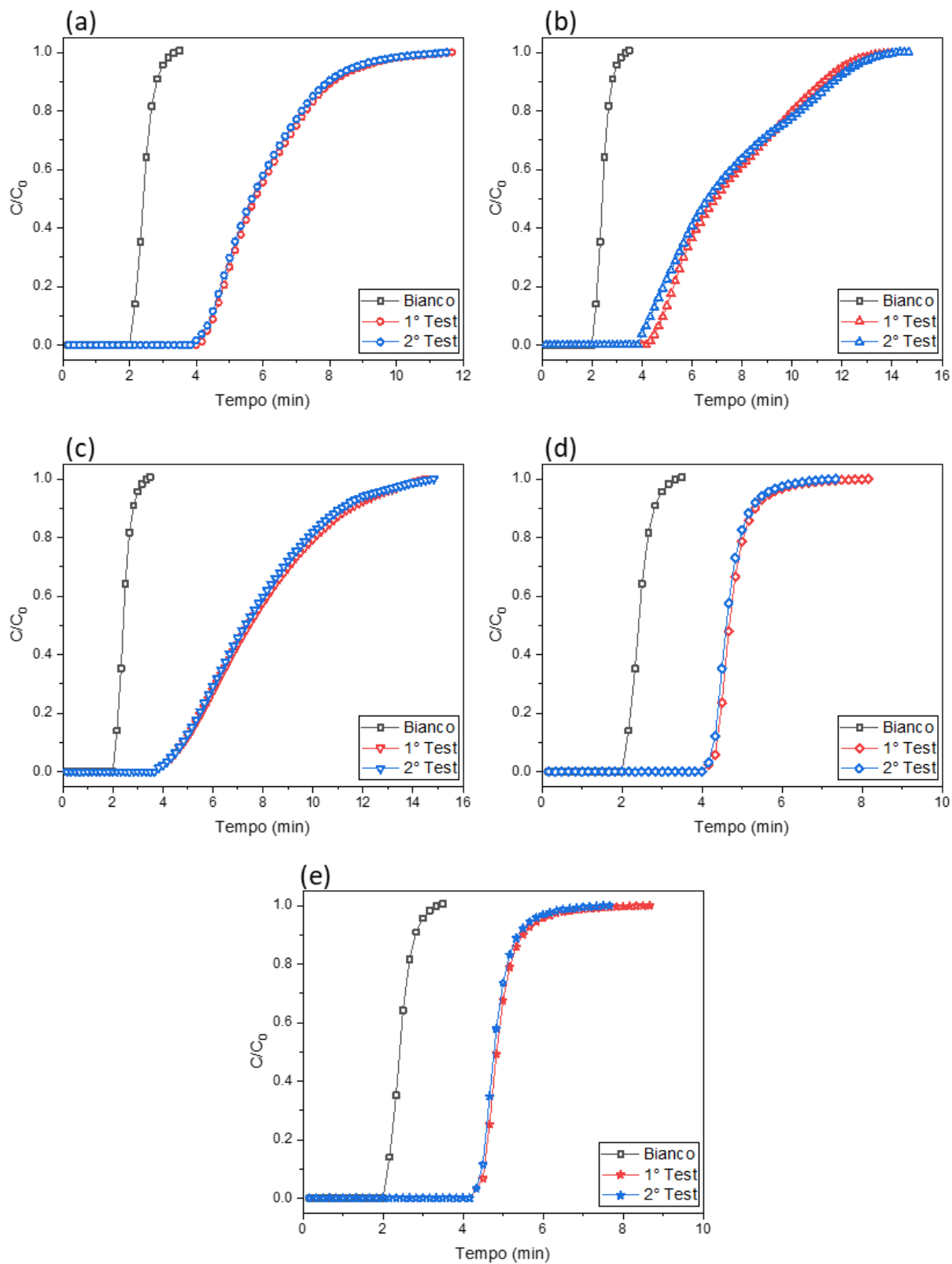


Figura 6.31 Rappresentazione grafica delle due curve di adsorbimento della CO₂ delle due prove consecutive a 25 °C eseguite con ognuno dei campioni (300 mg; 0,15 mm) dei diversi materiali: (a) Clino; (b) NaLTA; (c) CaLTA; (d) HTUNITO; (e) HTSigma

Tabella 6.13 Rappresentazione schematica dei risultati numerici delle due prove di adsorbimento della CO₂ consecutive a 25°C effettuate con ognuno dei campioni di diverso materiale.

Campione (300 mg; 0,15 mm)	Prova di adsorbimento a 25 °C	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
Clino	1° Prova	98	2.2
	2° Prova	85	2.1
NaLTA	1° Prova	137	3.1
	2° Prova	134	3
CaLTA	1° Prova	145	3.3
	2° Prova	141	3.2
HTUNITO	1° Prova	62	1.4
	2° Prova	60	1.4
HTSigma	1° Prova	66	1.5
	2° Prova	64	1.4

Considerando le buone capacità di adsorbimento mostrate dal campione di clinoptilolite, alle diverse temperature delle prove effettuate, insieme al suo basso costo, si può ritenere questo materiale molto versatile in varie applicazioni. Pertanto, è stato deciso di utilizzare la clinoptilolite scambiandola con ioni di sodio e di calcio per osservare se le prestazioni di tale materiale possano essere migliorate per mezzo di questa tecnica. La clinoptilolite è stata sottoposta a scambio ionico con ioni di sodio e di calcio da parte dell'Università di Torino che ci ha fornito i campioni che sono stati nominati NaClino (clinoptilolite scambiata con sodio) e CaClino (clinoptilolite scambiata con calcio). Per effettuare i test sono stati preparati due campioni di questi materiali di 300 mg ciascuno, con una granulometria media di 0.15 mm. Utilizzando i due campioni di clinoptilolite scambiata (NaClino e CaClino) sono state effettuate delle prove con una portata di 40 ml/min di composizione 10% CO₂ e 90% N₂ in volume, alle temperature di 25, 60, 90 e 150 °C. Le curve di adsorbimento di queste prove sono state rappresentate graficamente in **Figura 6.32**.

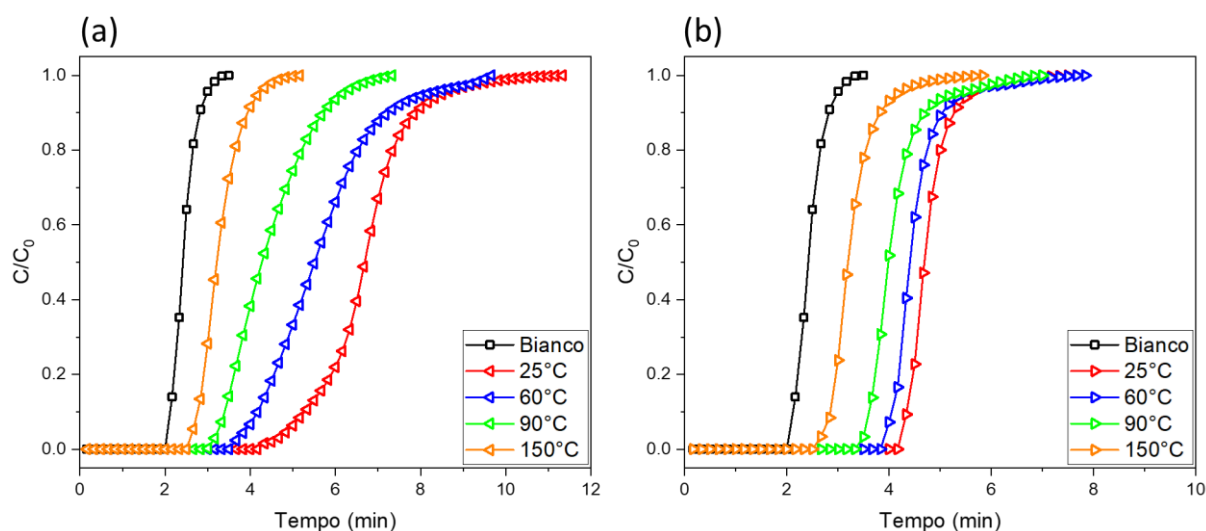


Figura 6.32 Rappresentazione grafica delle curve di adsorbimento della CO₂ per i diversi campioni di clinoptilolite scambiata: (a) NaClino; (b) CaClino.

Al fine di comprendere meglio le differenze, a livello di prestazioni, che presentano i campioni di clinoptilolite scambiata rispetto al campione del materiale tal quale sono stati messi a confronto i risultati ottenuti con i tre diversi campioni di clinoptilolite: Clino; NaClino; CaClino. Il confronto tra, le curve di adsorbimento, le quantità adsorbite di anidride carbonica e le quantità adsorbite in rapporto all'area superficiale del materiale, ottenute dalle prove con i diversi campioni è stato rappresentato in **Figura 6.33**, **6.34**, **6.35**, **6.36**.

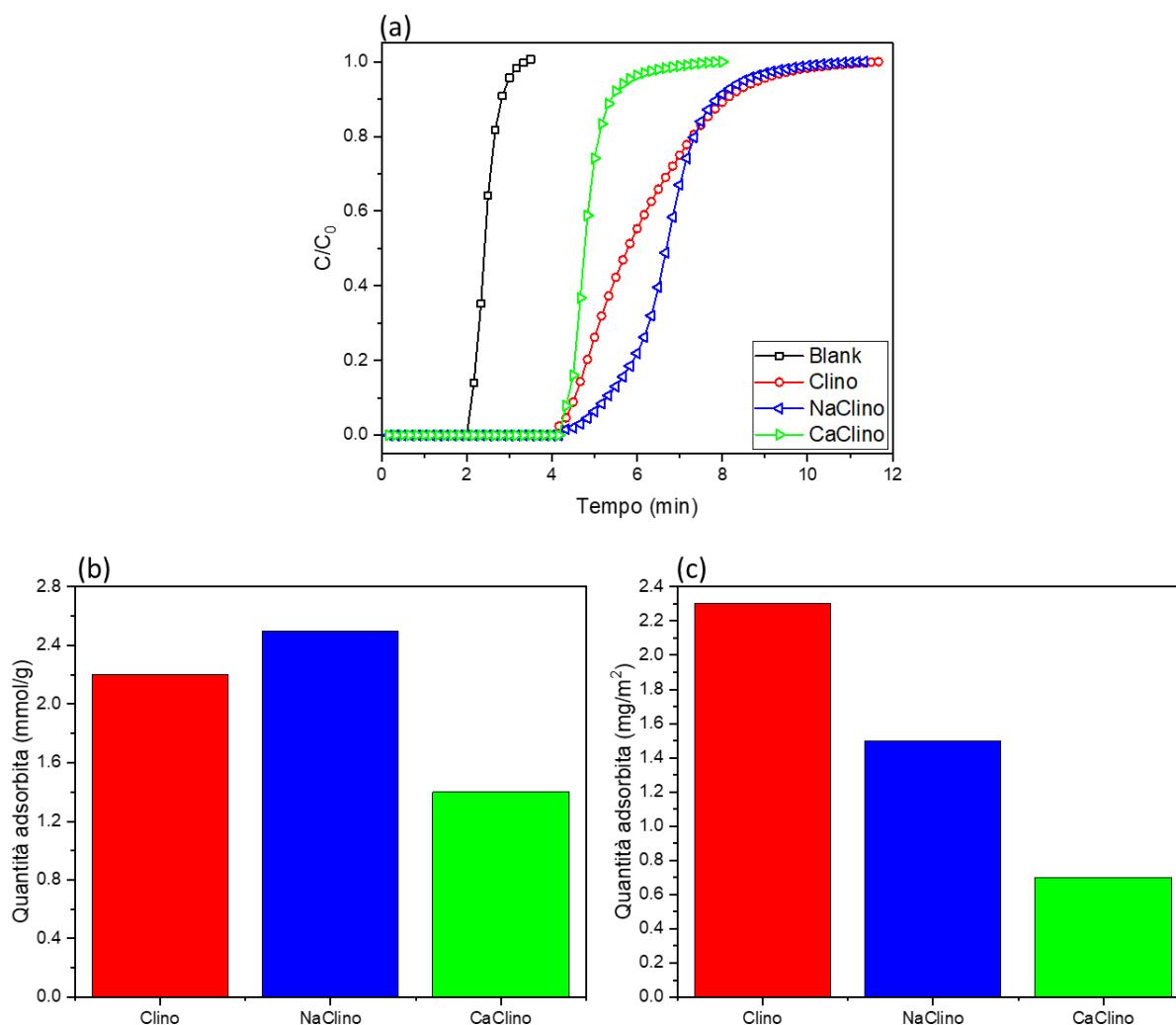


Figura 6.33 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei campioni di Clino, NaClino e CaClino alla temperatura di 25 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m^2 dei diversi materiali.

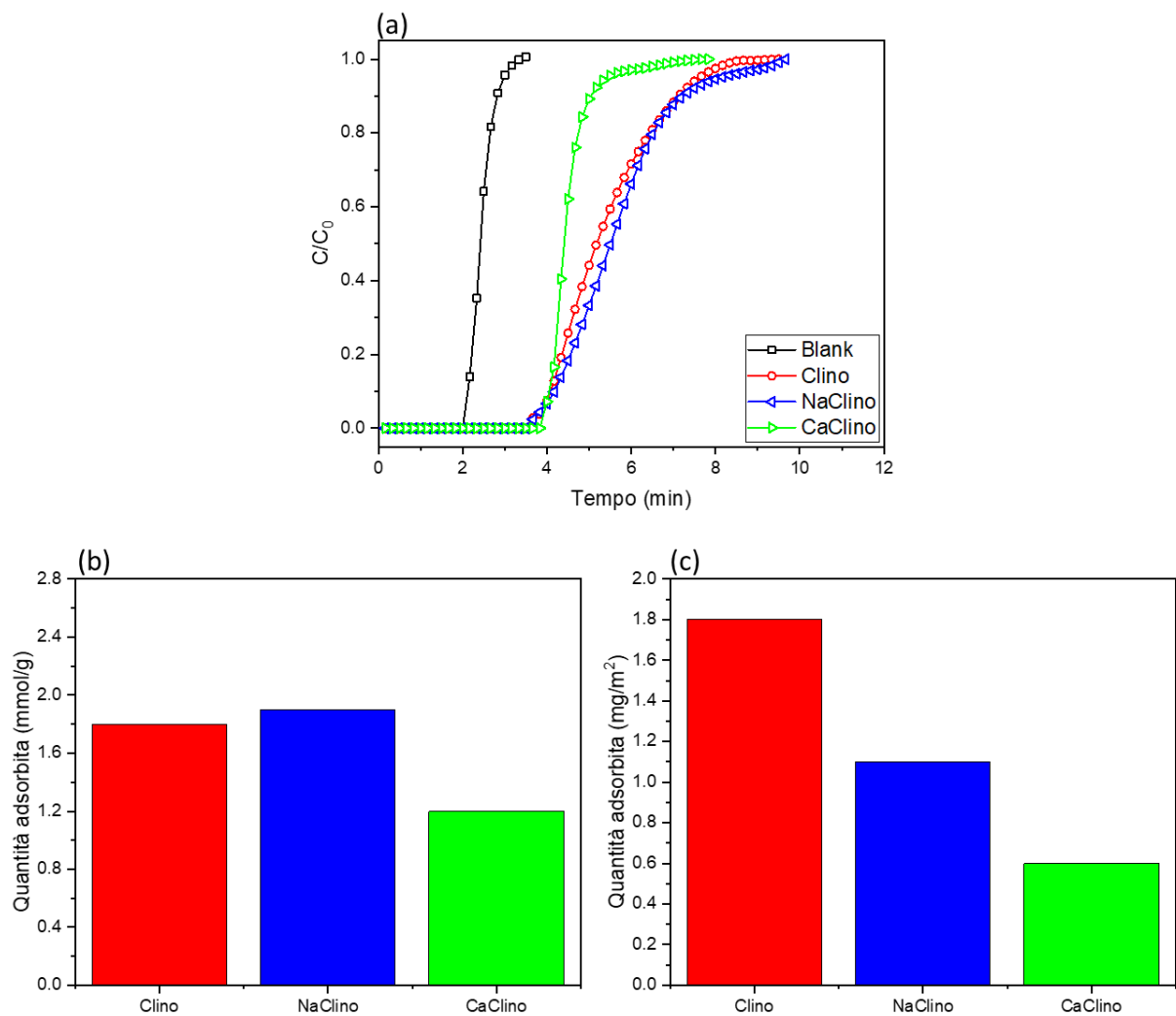


Figura 6.34 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei campioni di Clino, NaClino e CaClino alla temperatura di 60 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m² dei diversi materiali.

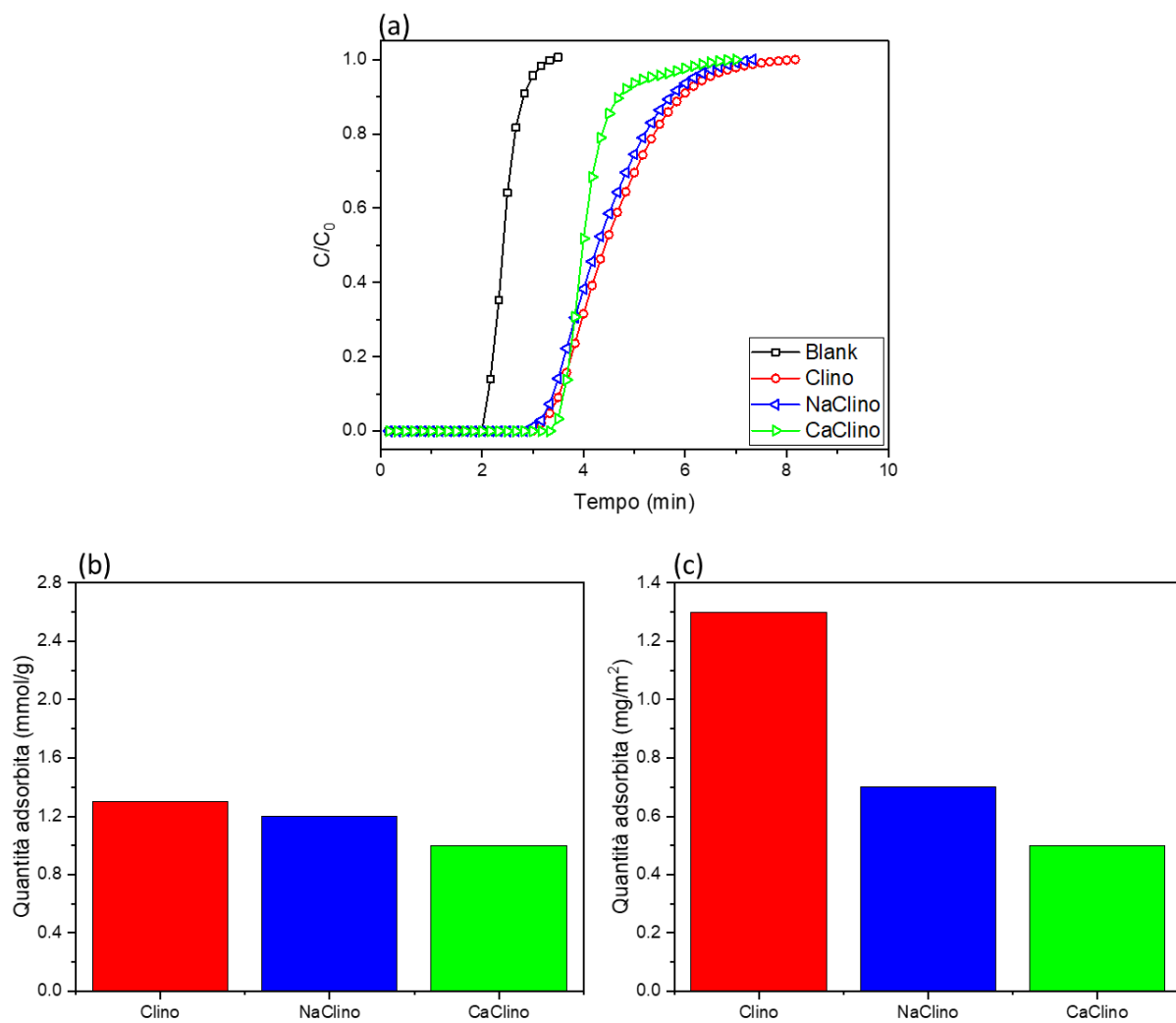


Figura 6.35 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei campioni di Clino, NaClino e CaClino alla temperatura di 90 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m² dei diversi materiali.

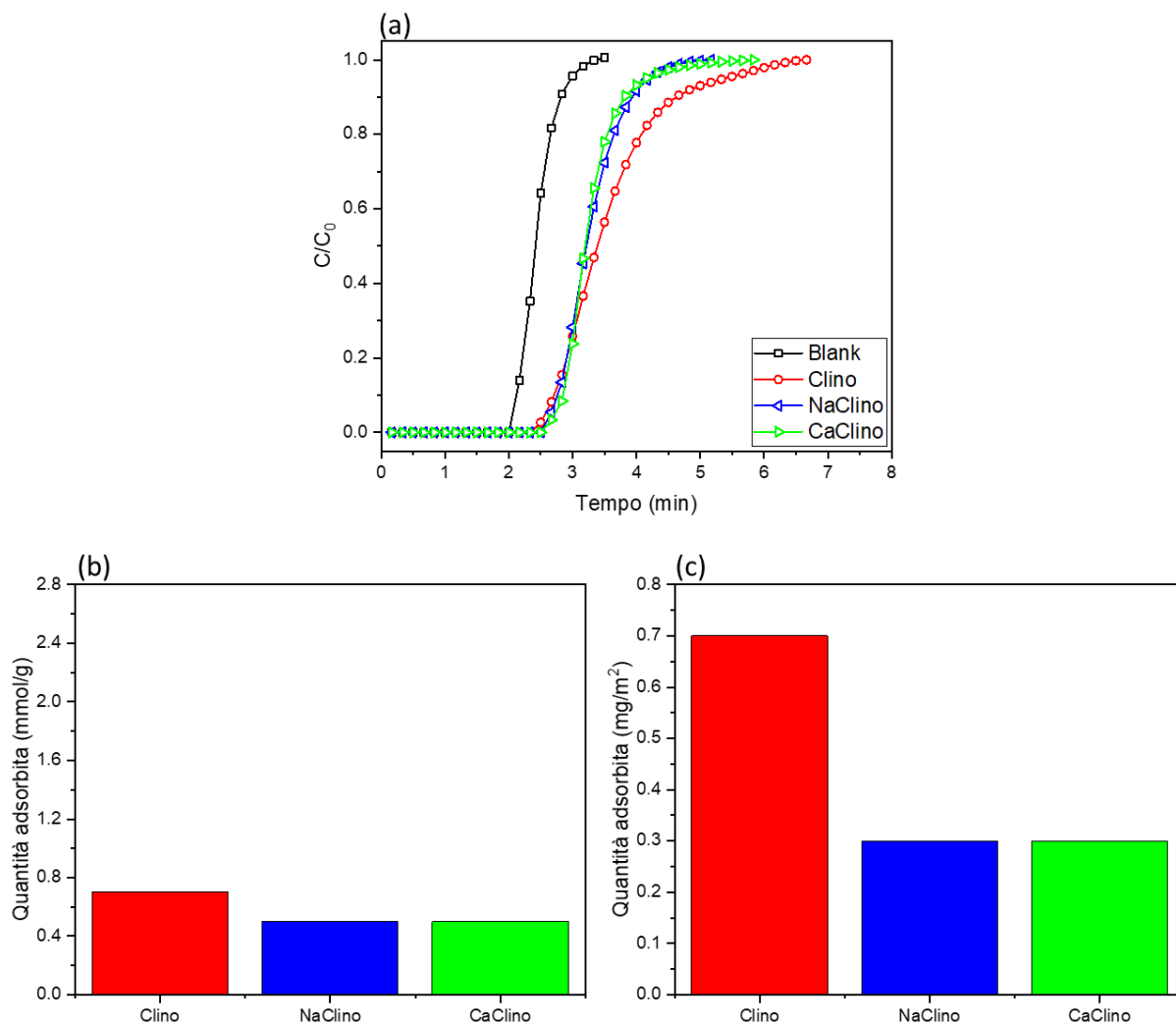


Figura 6.36 Rappresentazione grafica del confronto tra i risultati delle prove effettuate con tutti i campioni (300 mg; 0,15mm) dei campioni di Clino, NaClino e CaClino alla temperatura di 150 °C: (a) curve di adsorbimento di tutti i materiali; (b) capacità di adsorbimento dei diversi materiali espressa in mmol/g; (c) rapporto capacità di adsorbimento su area superficiale calcolata con metodo Langmuir espresso in mg/m² dei diversi materiali.

Osservando i grafici si può subito notare un peggioramento nelle prestazioni in tutte le prove effettuate con il campione CaClino rispetto al campione di clinoptilolite tal quale. Invece, il campione NaClino ha dimostrato delle una migliore capacità di adsorbimento rispetto al campione Clino alle temperature più basse, 25 °C e 60 °C. Questi risultati possono essere spiegati dal fatto che lo ione Na⁺ si posiziona principalmente all'interno degli anelli poliedrici a dieci lati (canali A), invece lo ione Ca²⁺ occupa principalmente una posizione centrale negli anelli poliedrici a otto lati (canali B). I canali poliedrici a otto lati possiedono dimensioni più piccole rispetto a quelli a dieci lati, perciò la loro occupazione da parte dello ione Ca²⁺ può causare l'occlusione del canale e ostacolare la diffusione al suo interno da parte della molecola di CO₂, peggiorando notevolmente le prestazioni del materiale (Davarpnahan *et al.*, 2020). Ancora una volta, i risultati migliori in termini di capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica alle temperature più elevate (90 °C e 150 °C) sono stati ottenuti dal campione Clino,

il campione di clinoptilolite che non ha subito alcuna tipologia di trattamento. I valori numerici delle quantità di CO₂ adsorbita ottenuti in queste prove di confronto con i campioni Clino, NaClino e CaClino sono stati riassunti in **Tabella 6.14**.

Tabella 6.14 Rappresentazione schematica dei valori numerici delle capacità di adsorbimento di CO₂ ottenute dalle prove effettuate con i campioni Clino, NaClino e CaClino, alle diverse temperature.

Temperatura (°C)	Campione (300 mg; 0,15 mm)	CO ₂ adsorbita (mg/g)	CO ₂ adsorbita (mmol/g)
25	Clino	98	2.2
	NaClino	112	2.5
	CaClino	64	1.4
60	Clino	79	1.8
	NaClino	85	1.9
	CaClino	55	1.2
90	Clino	57	1.3
	NaClino	53	1.2
	CaClino	44	1
150	Clino	30	0.7
	NaClino	22	0.5
	CaClino	22	0.5

Inoltre, entrambi i campioni di clinoptilolite scambiata (NaClino e CaClino) sono stati sottoposti a due test di adsorbimento della CO₂ consecutivi a 25 °C, come già svolte in precedenza con gli altri campioni, per verificare le capacità di rigenerazione di questi due materiali. Le curve di adsorbimento delle prove consecutive effettuate su i due campioni di NaClino e CaClino sono state rappresentate in **Figura 6.37**.

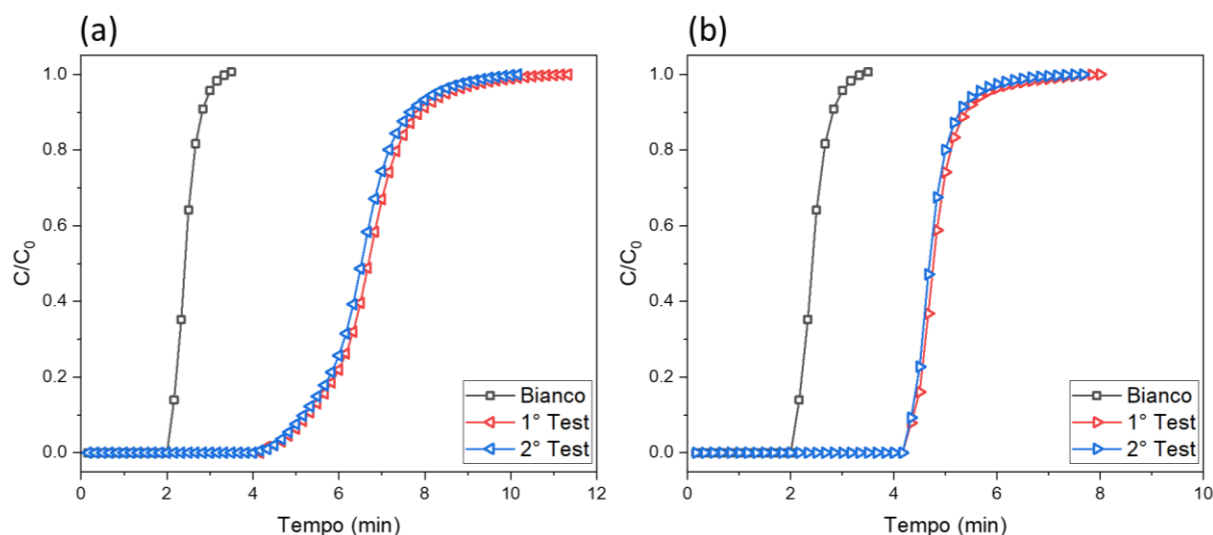


Figura 6.37 Rappresentazione grafica delle due curve di adsorbimento della CO₂ delle due prove consecutive a 25 °C eseguite con i due campioni (300 mg; 0,15 mm) dei diversi materiali: (a) NaClino; (b) CaClino.

Le curve rappresentate in questi grafici mostrano che anche questi due campioni possiedono la stessa capacità di rigenerazione dimostrata dal campione Clino, infatti entrambi i materiali, NaClino e CaClino, sono riusciti a riottenere più del 95% della capacità di adsorbimento della CO₂ tra la prima e la seconda prova.

Tutti i risultati ottenuti mostrano l'estrema versatilità della clinoptilolite, che grazie all'impiego della tecnica di scambio ionico può ancora ottenere un incremento delle sue prestazioni. Deve essere comunque tenuto in considerazione che la clinoptilolite, senza bisogno di trattamenti, possiede già un'ottima capacità di adsorbimento, perciò l'applicazione di uno scambio ionico su questo materiale può risultare non essere sempre la scelta più idonea.

7. Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile

L'Agenda 2030 è un programma d'azione che è stato realizzato dalle Nazioni Unite (United Nations, UN), e approvata dall'Assemblea Generale dell'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU), nel 2015, con l'obiettivo di riuscire a garantire uno sviluppo sostenibile delle società con pari risorse, metodi e mezzi di raggiungimento. Tale Agenda è costituita da 17 obiettivi per lo sviluppo sostenibile (Sustainable Development Goals, SDGs) inquadrati all'interno di un programma d'azione più vasto costituito da 169 target o traguardi, ad essi associati, da raggiungere in ambito ambientale, economico, sociale e istituzionale entro il 2030. Questi 17 obiettivi fanno riferimento ad un insieme di questioni importanti per lo sviluppo che prendono in considerazione in maniera equilibrata le tre dimensioni dello sviluppo sostenibile (economica, sociale ed ecologica) e mirano a porre fine alla povertà, a lottare contro l'ineguaglianza, ad affrontare i cambiamenti climatici, a costruire società pacifiche che rispettino i diritti umani (Figura 7.1) (Agenzia per la coesione territoriale: Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile).

Tutti i Paesi sono chiamati a impegnarsi per definire una propria strategia di sviluppo sostenibile che consenta di raggiungere gli obiettivi fissati, comunicando i risultati conseguiti all'interno di un processo coordinato dall'ONU. Ciascuna nazione viene infatti valutata annualmente in sede ONU attraverso l'attività dell'High-level Political Forum (HLPF), che ha il compito di valutare i progressi, i risultati e le sfide, e viene inoltre valutata dalle opinioni pubbliche nazionali e internazionali. Ogni quattro anni si svolge, inoltre, un dibattito sull'attuazione dell'Agenda 2030 in sede di Assemblea Generale dell'ONU, alla presenza di Capi di Stato e di Governo: la prima verifica di questo tipo è stata realizzata nel settembre 2019 (Agenzia per la coesione territoriale: Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile).



Figura 7.1 Rappresentazione schematica dei 17 obiettivi dell'Agenda 2030, tratta dall'Agenzia per la coesione territoriale: Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, con modifiche.

In questo lavoro di tesi sono stati trattati argomenti che si trovano in sintonia con alcuni degli obiettivi esposti nell'Agenda 2030. Infatti, tale lavoro si basa sullo studio di materiali naturali o materiali sintetizzati utilizzando materie prime naturali e poco impattanti sull'ambiente, da impiegare in applicazioni di cattura della CO₂, al fine di poterne ridurre le emissioni in atmosfera, e perciò possono essere un ottimo mezzo per il raggiungimento di alcuni degli obiettivi che sono stati prefissati dall'Agenda 2030 per ottenere uno sviluppo più sostenibile della società.

Leggendo il testo dell'agenda si può notare che molti degli obiettivi contenuti riguardano indirettamente le emissioni di anidride carbonica e dei gas serra. L'obiettivo numero 3, "*Salute e benessere*" risulta strettamente collegato alla qualità dell'aria, siccome la nostra salute, e quella dell'ambiente dipendono da questa. L'obiettivo numero 7, "*Energia pulita e accessibile*" è strettamente legato alle emissioni di CO₂ siccome proprio il settore della produzione energetica risulta ancora molto legato alla combustione di combustibili fossili e quindi produce notevoli quantità di anidride carbonica che deve essere catturata prima di essere rilasciata in atmosfera. I materiali studiati in questo lavoro potrebbero trovare largo impiego in impianti di adsorbimento di tipo stazionario, perché compatibili con le condizioni operative richieste da questa tipologia di impianti. In questo ambito potrebbero essere un ottimo aiuto al raggiungimento degli obiettivi numero 9, "*Imprese innovative e infrastrutture*", e numero 11, "*Città e comunità sostenibili*". Infatti, gli impianti industriali e gli impianti di riscaldamento e refrigerazione presenti nelle producono livelli di emissioni che potrebbero essere ridotti con l'impiego di tecnologie di cattura più efficienti e sostenibili (United Nations, 2015).

L'obiettivo direttamente collegato all'argomentazione che è stata trattata in questo lavoro di tesi viene esposta nell'obiettivo numero 13, "*Lotta contro il cambiamento climatico*" (United Nations, 2015). Infatti, la prima causa del cambiamento climatico è stata collegata all'effetto serra e di conseguenza alle emissioni di anidride carbonica e questo studio ha proposto dei materiali che possono essere impiegati per limitarne il rilascio e, così facendo, facilitare il raggiungimento di tale obiettivo.

Secondo il report pubblicato nel 2020 dalle Nazioni Unite, la crisi climatica continua senza sosta mentre la comunità globale si sottrae al pieno impegno richiesto per la sua inversione. Il 2019 è stato il secondo anno più caldo mai registrato, e anche la fine del decennio più caldo (2010-2019), che è stato il fattore scatenante di enormi incendi, uragani, siccità, inondazioni e altri disastri climatici che hanno colpito tutti i continenti. Le temperature globali sono sulla buona strada per aumentare fino a 3.2 °C entro la fine del secolo. Per raggiungere l'obiettivo di 1.5 °C (o al massimo di 2 °C) che è stato prefissato dall'accordo di Parigi, le emissioni di gas a effetto serra devono iniziare a diminuire del 7.6% ogni anno a partire dal 2020. Tuttavia, nonostante la drastica riduzione dell'attività umana dovuta alla crisi pandemica causata dal COVID-19, il conseguente calo del 6% delle emissioni previsto per il 2020 è al di sotto di questo obiettivo e si prevede che le emissioni aumenteranno nuovamente con l'alleggerimento delle restrizioni adottate per la crisi sanitaria (United Nations, 2020).

Proprio queste considerazioni sottolineano la necessità di investimenti nello studio di materiali e strategie che possano aiutarci a ridurre le emissioni di CO₂ in atmosfera, così da scongiurare una crisi climatica che sembra essere sempre più vicina. Le molteplici applicazioni, la capacità di cattura dell'anidride carbonica e l'ecocompatibilità dei materiali studiati in questa tesi possono rappresentare un valido alleato al raggiungimento di tale obiettivo e perciò è giusto e doveroso continuare ad approfondire la loro conoscenza.

8. Conclusioni

I livelli di emissioni di anidride carbonica risultano in costante aumento aggravando l'effetto serra e provocando di conseguenza sempre più cataclismi naturali che stanno sconvolgendo il nostro pianeta. Pertanto, risulta di fondamentale importanza intervenire in ogni modo possibile per riuscire a ridurre queste emissioni e porre rimedio a questa situazione sempre più allarmante.

Tenendo presente queste considerazioni, in questo lavoro di tesi magistrale sono stati studiati dei materiali solidi porosi che possiedono delle spiccate capacità di cattura nei confronti dell'anidride carbonica in un range di temperature che può essere associato agli impianti di separazione stazionari, e che potrebbero rappresentare un validissimo mezzo alla lotta contro le emissioni risultando più ecocompatibili ed economici rispetto a quelli oggi impiegati. I materiali che sono stati scelti per questo studio sono le zeoliti e le idrotalciti, due famiglie di solidi porosi che possiedono un'elevata area superficiale e un'ottima selettività nei confronti della CO₂. Per eseguire le prove in questo studio, sono stati selezionati diversi tipi di zeoliti, naturali (Clino) e sintetiche (NaLTA, CaLTA e 13X), e due idrotalciti sintetiche di tipologia Mg-Al, delle quali una commerciale (HTSigma) e una sintetizzata dall'Università di Torino (HTUNITO).

Nei capitoli tre e quattro sono stati riportati numerosi articoli presenti in letteratura che espongono le principali caratteristiche di questi materiali adsorbenti e tutte le varie applicazioni in cui questi vengono impiegati. Deve essere sottolineato che tutti questi materiali possiedono un'elevata ecosostenibilità, siccome possiedono un'origine naturale o possono essere sintetizzati utilizzando materie prime ecosostenibili e poco impattanti sull'ambiente. Ognuno di questi materiali possiede diverse peculiarità che lo caratterizza e che lo rende un ottimo solido poroso utilizzabile in molte applicazioni di processi industriali per la cattura dell'anidride carbonica. In seguito, in questo studio sono stati riportati anche tutti i fattori che possono influenzare e modificare la capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica che possiedono questi materiali solidi porosi. Inoltre, sempre analizzando vari articoli presenti in letteratura è stato riscontrato che questi materiali possiedono anche delle ottime capacità di rigenerazione e ciò li rende molto interessanti per applicazioni di adsorbimento-desorbimento ciclico in processi di cattura della CO₂ in ambito industriale.

Al fine di indagare queste loro promettenti capacità di cattura, tutti questi materiali sono stati impiegati in numerose prove di adsorbimento della CO₂ che sono state effettuate a diverse temperature. I materiali sono stati suddivisi in campioni di diversa granulometria media per studiare l'effetto che quest'ultima possiede sul processo di adsorbimento. Le prove effettuate hanno dimostrato che polverizzando i materiali questi guadagnano una maggiore area superficiale e di conseguenza ottengono una migliore capacità di adsorbimento. I test di adsorbimento hanno mostrato anche che tutti questi materiali risentono dell'aumento della temperatura peggiorando le loro prestazioni che arrivano ad azzerarsi ad una temperatura di 250 °C. Invece sono stati ottenuti buoni risultati in termini di quantità di CO₂ adsorbita in un range di temperatura compreso tra i 20 °C e i 150 °C, risultato che può essere molto interessante per molte applicazioni in ambito industriale. Anche la temperatura e la durata impiegate per il pretrattamento termico rappresenta un fattore di rilievo. Le prove effettuate con un pretrattamento termico a 400 °C per due ore hanno ottenuto un risultato migliore in termini di quantità di anidride carbonica adsorbita rispetto a quelle effettuate con un pretrattamento a 300 °C per un'ora. Le prove effettuate hanno mostrato che, ad una temperatura di 20-25 °C, le zeoliti sintetiche NaLTA, CaLTA e 13X hanno ottenuto la quantità maggiore di CO₂ adsorbita, con dei valori maggiori di 3 mmol su grammo di materiale adsorbente. Risultati di tutto rilievo sono

stati ottenuti dalla zeolite naturale clinoptilolite. Questo materiale infatti ha registrato un valore di anidride carbonica adsorbita di 2.2 mmol su grammo di materiale adsorbente, risultato non molto distante da quello ottenuto dalle zeoliti sintetiche. Inoltre, la sua capacità di cattura ha mostrato una maggiore resistenza all'aumento della temperatura. Infatti, alla temperatura di 150 °C la clinoptilolite ha ottenuto una quantità di CO₂ adsorbita di 0.7 mmol su grammo di materiale adsorbente, valore maggiore rispetto a quello ottenuto dalle zeoliti sintetiche, risultando essere il campione più performante a tale temperatura. Va anche considerato che la clinoptilolite è un materiale di origine naturale e per affrontare le prove di adsorbimento non ha subito nessun trattamento particolare. Questo significa che, oltre alla totale ecocompatibilità, facendo una considerazione economica, questo materiale risulta essere molto più economico rispetto alle più costose zeoliti e idrotalciti sintetiche. Le idrotalciti non hanno ottenuto altissime quantità di CO₂ adsorbita nelle prove eseguite tra 20-150 °C, ma, come riportato in letteratura, questi materiali possiedono delle caratteristiche che li rendono molto competitivi in termini di cattura a temperature molto più elevate. Infatti, sono state eseguite due prove a 400 °C con le due idrotalciti HTSigma e HTUNITO e questi materiali hanno adsorbito una quantità di anidride carbonica di circa 1 mmol/g, valore molto interessante per applicazioni industriali di cattura ad alta temperatura. Considerando le buone prestazioni ottenute con il campione di clinoptilolite, è stato deciso di effettuare un confronto con il materiale tal quale e dei campioni di clinoptilolite scambiata con ioni di sodio e con ioni di calcio, per osservare se lo scambio ionico possa rappresentare un mezzo per migliorare ancora la capacità di adsorbimento dell'anidride carbonica di questo materiale. I risultati di tale confronto hanno mostrato che la clinoptilolite scambiata con ioni di sodio, grazie all'affinità con la molecola di CO₂, ha ottenuto un aumento della capacità di adsorbimento alle temperature più basse, 25 °C e 60 °C, mentre la clinoptilolite scambiata con ioni di calcio hanno ottenuto un peggioramento delle prestazioni dovuto all'occlusione dei canali del materiale. Ancora una volta, alle temperature più elevate, 90 °C e 150°C, il campione di clinoptilolite tal quale ha ottenuto i risultati migliori in termini di quantità di anidride carbonica adsorbita, sottolineando la sua ottima versatilità senza necessità di trattamenti per potenziarne le prestazioni. Infine, sono state eseguite due prove consecutive con lo stesso campione dei vari materiali per testare la loro capacità di rigenerazione. Tutti i materiali hanno mostrato un'ottima capacità di rigenerazione, riuscendo a riacquistare più del 95% della capacità di adsorbimento iniziale tra le due prove effettuate. Questo risultato sottolinea la possibilità per tutti questi materiali di essere impiegati in applicazioni di adsorbimento dell'anidride carbonica in cicli consecutivi.

In conclusione, in questo lavoro di tesi magistrale è stato preso in considerazione il testo dell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile e il modo in cui i materiali studiati potrebbero essere collegati ai temi in esso contenuti. Molti degli obiettivi che fanno parte del programma dell'Agenda 2030 sono collegati, direttamente o indirettamente, ai livelli di emissioni di gas serra, tra cui l'anidride carbonica. I materiali che sono stati studiati in questo lavoro sono tutti altamente ecosostenibili e non possiedono alcun tipo di impatto ambientale, e grazie alle loro spiccate capacità adsorbenti potrebbero rappresentare un valido mezzo atto al fine di riuscire a ridurre le emissioni di anidride carbonica e raggiungere l'adempimento degli obiettivi che fanno parte del programma d'azione dell'Agenda 2030.

9. Lista dei simboli

CO ₂	Anidride carbonica
N ₂	Azoto
H ₂	Idrogeno
O ₂	Ossigeno
H ₂ O	Acqua
SO ₂	Anidride solforosa
COS	Solfuro di carbonile
MgO	Ossido di magnesio
CeO ₂	Ossido di ceria
Al ₂ O ₃	Ossido di alluminio
(Fe(CN) ₆) ⁴⁻	Ferrocyanide
K	Potassio
Na	Sodio
Ca	Calcio
Mg	Magnesio
Si	Silicio
Al	Alluminio
Ni	Nichel
Cu	Rame
Zn	Zinco
Na ⁺	Ione sodio
Ca ²⁺	Ione calcio
Mg ²⁺	Ione magnesio
Al ³⁺	Ione alluminio
K ⁺	Ione potassio
Li ⁺	Ione litio
Rb ⁺	Ione rubidio
Cs ⁺	Ione cesio
-OH	Gruppo ossidrilico

PVC	Polivinilcloruro
CCS	Carbon Capture and Storage
CEC	Cationic Exchange Capacity
MOF	Composti metallo-organici
LDH	Idrossidi a doppio strato
TSA	Adsorbimento per variazione di temperatura
PSA	Adsorbimento per variazione di pressione
VSA	Adsorbimento per variazione di pressione (pressioni molto basse)
IEA	International Energy Agency
IZA	Commission on Natural Zeolite
UV	Radiazione ultravioletta
XRD	Diffrazione a raggi X
BET	Metodo di calcolo Brunauer Emmet Teller
BJH	Metodo di calcolo Barrett Joyner Halenda
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
Clino	Zeolite naturale, Clinoptilolite
LTA	Zeolite sintetica, tipologia Linde Type A
NaLTA	Zeolite sintetica, tipologia Linde Type A scambiata con sodio
CaLTA	Zeolite sintetica, tipologia Linde Type A scambiata con calcio
KLTA	Zeolite sintetica, tipologia Linde Type A scambiata con potassio
13X	Zeolite sintetica, tipologia X
HTlc	Composti idrotalciti, Hydrotalcite-like compounds
HTUNITO	Idrotalcite sintetizzata da uniTO, tipologia Mg-Al
HTSigma	Idrotalcite sintetica commerciale, tipologia Mg-Al

10. Riferimenti bibliografici

Ackley, M. W., Giese, R. F. and Yang, R. T. (1992) 'Clinoptilolite: Untapped potential for kinetics gas separations', in *Zeolites*. doi: 10.1016/0144-2449(92)90050-Y.

Ackley, M. W., Rege, S. U. and Saxena, H. (2003) 'Application of natural zeolites in the purification and separation of gases', in *Microporous and Mesoporous Materials*. doi: 10.1016/S1387-1811(03)00353-6.

Agenzia per la coesione territoriale: Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile. Disponibile al link: <https://www.agenziacoesione.gov.it/comunicazione/agenda-2030-per-lo-sviluppo-sostenibile/>

Aguilar-Armenta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A. and Rodriguez-Castellon E. (2001a) 'Adsorption kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in cation-exchanged clinoptilolite', in *Journal of Physical Chemistry B*. doi: 10.1021/jp9934331.

Aguilar-Armenta, G., Hernandez-Ramirez, G., Flores-Loyola, E., Ugarte-Castaneda, A., Silva-Gonzalez, R., Tabares-Munoz, C., Jimenez-Lopez, A. and Rodriguez-Castellon E. (2001b) 'Adsorption Kinetics of CO₂, O₂, N₂, and CH₄ in Cation-Exchanged Clinoptilolite', in *Journal of Physical Chemistry B*, 105(7), pp. 1313–1319. doi: 10.1021/jp9934331.

Akten, E. D., Siriwardane, R., Shol, D. S. and Kohen, D. (2003) 'Monte Carlo Simulation of Single- and Binary-Component Adsorption of CO₂, N₂, and H₂ in Zeolite Na-4A', in *Energy Fuels*, 17, 4, 977-983. doi: <https://doi.org/10.1021/ef0300038>

Allmann, R. and Lohse, H. H. (1966) *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* 161.

Allmann, R. (1968) 'The crystal structure of pyroaurite', in *Acta Crystallographica*. B24, 972-977. doi: <https://doi.org/10.1107/S0567740868003511>

Al-Mamoori, A., Krishnamurthy, A., Rownaghi, A. A. and Rezaei, F. (2017) 'Carbon Capture and Utilization Update', in *Energy Technology*. Wiley-VCH Verlag, pp. 834–849. doi: 10.1002/ente.201600747.

Alsawalha, M. (2019) 'Overview of current and future perspectives of saudi arabian natural clinoptilolite zeolite: A case review', in *Journal of Chemistry*. doi: 10.1155/2019/3153471.

Ambrozova, P., Kynicky, J., Urubek, T. and Nguyen, V. D. (2017) 'Synthesis and Modification of Clinoptilolite', in *Molecules (Basel, Switzerland)*. doi: 10.3390/molecules22071107.

Aminoff, G. and Broome, B. (1930), *Kungl. Sven. Vetensk. Hundl.* 9, 3, no.5, 23.

Angell, C. L. and Howell, M. V. (1969) 'Infrared spectroscopic investigations of zeolites and adsorbed molecules. Part V. Carbon dioxide', *Canadian Journal of Chemistry*, 47(20). doi: 10.1139/v69-638.

Arefi Pour, A., Sharifnia, S., NeishaboriSalehi, R., Ghodrati, M. (2015a) 'Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture', in *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. doi: 10.1016/j.jngse.2015.08.033.

Arefi Pour, A., Sharifnia, S., NeishaboriSalehi, R., Ghodrati, M. (2015b) 'Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture', in

Journal of Natural Gas Science and Engineering. Elsevier, 26, pp. 1246–1253. doi: 10.1016/j.jngse.2015.08.033.

Aschenbrenner, O., McGuire, P., Alsamaq, S., Wang, J., Supasitmongkol, S., Al-Duri, B., Styring, P., Wood, J. (2010) ‘Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions’, in *Chemical Engineering Research and Design*, Volume 89, Issue 9, Pages 1711-1721. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.09.019>

Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K. (2003), *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Available at: <https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=Oc79DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=zeolites+structure+types&ots=TNOwzvm0QF&sig=WLiXGwSsTix79DXOt0tQLAVAVgQ#v=onepage&q=zeolites%20structure%20types&f=false>

Bae, Y. S. and Snurr, R. Q. (2011) ‘Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture’, in *Angewandte Chemie - International Edition*. doi: 10.1002/anie.201101891.

Bains, P., Psarras, P. and Wilcox, J. (2017) ‘CO₂ capture from the industry sector’, in *Progress in Energy and Combustion Science*. Elsevier Ltd, pp. 146–172. doi: 10.1016/j.peccs.2017.07.001.

Bardestani, R., Patience, G. S., Kaliaguine, S. (2019) ‘Experimental methods in chemical engineering: specific surface area and pore size distribution measurements—BET, BJH, and DFT’, in *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. doi: 10.1002/cjce.23632

Bhatta, L. K. G., Subramanyam, S., Chengala, M. D., Olivera, S. and Venkatesh, K. (2015) ‘Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review’, in *Journal of Cleaner Production*, Volume 103, Pages 171-196. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.059>

Brandani, F. and Ruthven, D. M. (2004) ‘The effect of water on the adsorption of CO₂ and C₃H₈ on type X zeolites’, in *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43(26). doi: 10.1021/ie040183o.

Barrer, R. M. (1982) ‘Hydrothermal Chemistry of Zeolites’, in *Clay Minerals*, Academic Press, London and New York, 360 pp., 18(2), 223-223. doi: 10.1180/claymin.1983.018.2.13.

Bellotto, M., Rebours, B., Clause, O., and Lynch, J. (1996) ‘A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry’, in *J. Phys. Chem.*, 100, 20, 8527–8534. doi: <https://doi.org/10.1021/jp960039j>

Bertier, P., Schweinar, K., Stanjek, H., Ghanizadeh, A., Clarkson, C. R., Busch, A., Kampman, N., Prinz, D., Amann-Hildenbrand, A., Krooss, B. M. and Pipich, V. (2016) ‘On the use and abuse of N₂ physisorption for the characterization of the pore structure of shales’, in *The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series*, Vol. 21 (2016), Chapter 12, 151-161.

Bish, D., Livingstone, A. (1981) ‘The crystal chemistry and paragenesis of honessite and hydrohonessite: The sulphate analogues of reevesite’, in *Mineralogical Magazine*, 44(335), 339-343. doi: 10.1180/minmag.1981.044.335.15

Bilici Baskan, M. and Pala, A. (2011) ‘Removal of arsenic from drinking water using modified natural zeolite’, in *Desalination*. doi: 10.1016/j.desal.2011.08.015.

Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. (1984) ‘Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites’, in *Water Research*. doi: 10.1016/0043-1354(84)90124-6.

Bogdanov, B., Georgiev, D., Angelova, K., Yaneva, K. (2009) 'Natural zeolites: clinoptilolite - review', in *International science conference: Economics and society development on the base of knowledge*. Stara Zagora, Bulgaria, pp. 6–11.

Bonenfant, D., Kharoune, M., Niquette, P., Mimeault, M. and Hausler, R. (2008) 'Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites', in *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 013007 (7pp). doi: 10.1088/1468-6996/9/1/013007

Breck, D. W., Eversole, W. G., Milton, R. M., Reed, T. B. and Thomas, T. L. (1956) 'Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A', in *Journal of the American Chemical Society*. 78 (23), 5963-5972. doi: 10.1021/ja01604a001

Breck, D. W., Smith, J. V. (1959) 'Molecular Sieves', in *Scientific American*, 200(1), 85-96. Retrieved December 15, 2020, from: <http://www.jstor.org/stable/24944890>.

Breck, D. W. (1974), *Zeolite Molecular Sieves* (New York: Wiley-Interscience)

Broach, R. W., Jan, D. Y., Lesch, D. A., Kulprathipanja, S., Roland, E., Kleinschmit, P. (2012) 'Zeolites', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi: 10.1002/14356007.a28_475.pub2.

Bröker, F. J., Dethlefsen, W., Kaempfer, K., Marosi, L., Schwarzmann, M., Tribskom, B., and Zirker, G. (1972), *German Patent*, 2,255,909. to BASF AG.

Brown, G., and Gastuche, M. (1967) 'Mixed magnesium-aluminium hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxycarbonates and related minerals and compounds', in *Clay Minerals*, 7(2), 193-201. doi: 10.1180/claymin.1967.007.2.06

Calleja, G., Pau, J. and Calles, J. A. (1998) 'Pure and multicomponent adsorption equilibrium of carbon dioxide, ethylene, and propane on ZSM-5 zeolites with different Si/Al ratios', in *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(6). doi: 10.1021/je9702100.

Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F., Wilson, K. (2005) 'Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis', in *Applied Catalysis A: General*, Volume 287, Issue 2, Pages 183-190. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.03.027>

Colella, C. (2007) '27 NATURAL ZEOLITES AND ENVIRONMENT- Knovel', in, pp. 999–1035. Available at: https://app.knovel.com/web/view/khtml/show.v/rcid:kpIZVE0002/cid:kt00BZMVI3/viewerType:khtml//root_slug:27-natural-zeolites-and-environment/url_slug:natural-zeolitesenvironment?kpromoter=federation&b-toc-cid=kpIZVE0002&b-toc-root-slug=&b-toc-urlslug=nat

Carmo, M., Gubulin, J. (2002) 'Ethanol-Water Separation in the PSA Process', in *Adsorption*, 8, 235–248. doi: <https://doi.org/10.1023/A:1021264601910>

Cavalcanti, F. A. P., Schutz, A., and Biloen, P. (1987), 'Interlayer Accessibility in Layered Double-Metal Hydroxides', in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 31, 1987, Pages 165-174. doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)65405-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)65405-1)

Cavani, F., Trifirò, F., Vaccari, A. (1991) 'Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications', in *Catalysis Today*, Elsevier, Volume 11, Issue 2, Pages 173-301. doi: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)

Cavenati, S., Grande, C. A., Rodrigues, A. E. (2004) 'Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures', in *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49, 4, 1095–1101. doi: <https://doi.org/10.1021/je0498917>

Chaikittisilp, W. and Okubo, T. (2017) 'Zeolite and Zeolite-Like Materials', in *Handbook of Solid State Chemistry*, Part 4. Nano and Hybrid Materials. doi: <https://doi.org/10.1002/9783527691036.hsscvol4013>

Chauhan, A. and Chauhan, P. (2014) 'Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology', in *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*. doi: 10.4172/2155-9872.1000212

Cheng, Y., Huang, Q., Eic, M., Balcom, B. J. (2005) 'CO₂ dynamic adsorption/desorption on zeolite 5A studied by ¹³C magnetic resonance imaging', in *Langmuir*, Volume 21, Issue 10, Pages 4376-4381. doi: 10.1021/la047302p

Choi, H. S. and Suh, M. P. (2009) 'Highly selective CO₂ capture in flexible 3d coordination polymer networks', in *Angewandte Chemie - International Edition*. doi: 10.1002/anie.200902836.

Chou, C. T., Chen, C. Y. (2004) 'Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption', in *Separation and Purification Technology*, Elsevier, Volume 39, Issues 1–2, Pages 51-65. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.009>

Choudhary, V. R., Mayadevi, S. and Singh, A. P. (1995) 'Sorption isotherms of methane, ethane, ethene and carbon dioxide on NaX, NaY and Na-mordenite zeolites', in *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 91, 2935-2944. doi: <https://doi.org/10.1039/FT9959102935>

Chue, K. T., Kim, J. N., Yoo, Y. J. and Cho, S. H. (1995) 'Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO₂ Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption', in *Industrial and Engineering Chemistry Research*. doi: 10.1021/ie00041a020.

Clausen, B. S., Lengeler, B., Rasmussen, B. S., Niemann W., Topsøe, H. (1986) 'X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY STUDY OF Cu-BASED METHANOL CATALYSTS. 2. REDUCED STATE', in *J. Phys. Colloques*, 47, C8-237-C8-242. doi: 10.1051/jphyscol:1986844

Clifton, R. A. (1987) 'Synthesis', in *Natural and Synthetic Zeolites*. Available at: https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=SQSbXkNjqOgC&oi=fnd&pg=PA1&dq=natural+synthetic+zeolites&ots=g11_CZLFfO&sig=TdDSYsu7JZo4xWO7DX9IB_EMb5E#v=onepage&q=natural%20synthetic%20zeolites&f=false

Climent, M. J., Corma, A., Frutos, P. D., Iborra, S., Noy, M., Velty, A., Concepción, P. (2010) 'Chemicals from biomass: Synthesis of glycerol carbonate by transesterification and carbonylation with urea with hydrotalcite catalysts. The role of acid–base pairs', in *Journal of Catalysis*, Volume 269, Issue 1, Pages 140-149. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.001>

Colella, C. and Wise, W. S. (2014) 'The IZA Handbook of Natural Zeolites: A tool of knowledge on the most important family of porous minerals', in *Microporous and Mesoporous Materials*, 189, pp. 4–10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.028>.

Corma, A., Corresa, E., Mathieu, Y., Sauvanaud, L., Al-Bogami, S., Al-Ghrami, M. S. and Bourane, A. (2017) 'Crude oil to chemicals: light olefins from crude oil', in *Catal. Sci. Technol.*, 7, 12-46. doi: 10.1039/C6CY01886F

Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M., and Grimes, R. (1988). *Advanced inorganic chemistry* (Vol. 5). New York: Wiley. Available at: http://web.uniplovdiv.bg/plamenpenchev/mag/books/inorgchem/Cotton-Wilkinson%20-%20Advanced%20Inorganic%20Chemistry_file1.pdf

Czarnota, R., Knapik, E., Wojnarowski, P., Janiga, D., Stopa, J. (2019) 'Carbon dioxide separation technologies', in *Archives of Mining Sciences*. Polish Academy of Sciences, 64(3), pp. 487–498. doi: 10.24425/ams.2019.129364.

Dasgupta, S., Biswas, N., Aarti, Gode, N. G., Divekar, S., Nanoti, A., Goswami, A. N. (2012) 'CO₂ recovery from mixtures with nitrogen in a vacuum swing adsorber using metal organic framework adsorbent: a comparative study', in *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 7, Pages 225-229. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.10.007>

Davarpanah, E., Armandi, M., Hernández, S., Fino, D., Arletti, R., Bensaid, S., Piumetti, M. (2020) 'CO₂ capture on natural zeolite clinoptilolite: Effect of temperature and role of the adsorption sites', in *Journal of Environmental Management*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111229>

Davison, J. and Thambimuthu, K. (2009) 'An overview of technologies and costs of carbon dioxide capture in power generation', in *Proceedings of the Institution Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, 223(3), pp. 201–212. doi: 10.1243/09576509JPE625.

Dent, F. J., Moignard, L. A., Eastwood, A.H., Blackburn, W. H., and Hebden, D. (1945), *Trans. Inst. Gas Eng.*, 602.

Ding, Y. and Alpay, E. (2000) 'Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent', in *Chemical Engineering Science*, Volume 55, Issue 17, Pages 3461-3474. doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00596-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00596-5)

Dosa, M., Piumetti, M., Bensaid, S., Russo, N., Baglieri, O., Miglietta, F. and Fino, D. (2018) 'Properties of the Clinoptilolite: Characterization and Adsorption Tests with Methylene Blue', in *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 5, pp. 1–10.

Doskocil, E. J. and Davis, R. J. (1999) 'Spectroscopic Characterization and Catalytic Activity of Zeolite X Containing Occluded Alkali Species', in *Journal of Catalysis*, Volume 188, Issue 2, Pages 353-364. doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2676>

Duan, X. and Evans, D. G. (2005) *Layered Double Hydroxides*, Springer, New York. Available at: <http://dx.doi.org/10.1007/b100426>.

Duc, D. S. (2016) 'Carbon dioxide capture technologies', in *International Journal of ChemTech Research*, 9(4).

Dunne, J. A., Rao, M., Sircar, S., Gorte, R. J. and Myers, A. L. (1996) 'Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms. 2. O₂, N₂, Ar, CO₂, CH₄, C₂H₆, and SF₆ on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites', in *Langmuir*, 12, 24, 5896-5904. doi: <https://doi.org/10.1021/la960496r>

Ebner, A.D. and Ritter, J.A. (2009) 'State-of-the-art Adsorption and Membrane Separation Processes for Carbon Dioxide Production from Carbon Dioxide Emitting Industries', in *Separation Science and Technology*, Volume 44, Issue 6. doi: <https://doi.org/10.1080/01496390902733314>

Emori, E. Y., Hirashima, F. H., Zandonai, C. H., Ortiz-Bravo, C. A., Fernandes-Machado, N. R. C., Olsen-Scaliante, M. H. N. (2017) 'Catalytic cracking of soybean oil using ZSM5 zeolite', in *Catalysis Today*, Volume 279, Part 2, Pages 168-176. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.052>

ENEA (2016) 'Cattura della CO₂ in pre e postcombustione: attività in impianto', in *ENEA*, Ministero dello sviluppo economico. Available at:

https://www.enea.it/it/Ricerca_sviluppo/documenti/ricerca-di-sistema-elettrico/adp-mise-enea-2015-2017/combustibili-fossili-e-ccs/rds_par2015-240.pdf

Feuerstein, M., and Engelhardt, G. (1998) 'Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites', in *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, Volume 26, Issues 1-3, Pages 27-35. doi: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00211-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00211-X)

Fischer, A., Hosemann, R., and Vogel, W. (1980) 'New Horizons in Catalysis', in *Proceedings of the 7th International Congress on Catalysis*, Tokyo, p. 341. Available at: https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=BWcGqDixngcC&oi=fnd&pg=PP1&dq=A.+Fischer,+R.+Hosemann+and+W.+Vogel,+in+Proc.+7th+Int.+Congress+on+Catalysis,+Tokyo,+1980,+p.+341.&ots=pyP9T8O_H3&sig=6UqNAsC6UogZyr--eyp4WXl4T_E#v=onepage&q&f=false

Frondel, C. (1941) 'Constitution and polymorphism of the pyroaurite and sjogrenite groups', in *American Mineralogist*, 26 (5): 295–315. doi: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/26/5/295/538122>

Fuels Exhaust Temperatures, in The Engineering ToolBox, disponibile al link: https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-exhaust-temperatures-d_168.html

Gallastegui, A. G., Iruetagoiena, D., Gouvea, V., Mokhtar, M., Asiri, A. M., Basahel, S. N., Al-Thabaiti, S. A., Alyoubi, A. O., Chadwick, D., Shaffer, M. S. P. (2012a) 'Graphene Oxide as Support for Layered Double Hydroxides: Enhancing the CO₂ Adsorption Capacity', in *Chem. Mater.*, 24, 23, 4531-4539. doi: <https://doi.org/10.1021/cm3018264>

Gallei, E. and Stumpf, G. (1976) 'Infrared spectroscopic studies of the adsorption of carbon dioxide and the coadsorption of carbon dioxide and water on CaY- and NiY-zeolites', in *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 55, Issue 2, Pages 415-420. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90051-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90051-5)

Gastuche, M., Brown, G., & Mortland, M. (1967). 'Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems', in *Clay Minerals*, 7(2), 177-192. doi: 10.1180/claymin.1967.007.2.05

Gibbins, J. and Chalmers, H. (2010) 'Chapter 2. Fossil Power Generation with Carbon Capture and Storage (CCS): Policy Development for Technology Deployment', in *Carbon Capture*. Royal Society of Chemistry, pp. 41–64. doi: 10.1039/978184755971500041.

Ghosh, B., Agrawal, D. C. and Bhatia, S. (1994) 'Synthesis of Zeolite A from Calcined Diatomaceous Clay: Optimization Studies', in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33 (9), 2107-2110. doi: 10.1021/ie00033a013

Goj, A., Sholl, D. S., Akten, E. D. and Kohen, D. (2002) 'Atomistic Simulations of CO₂ and N₂ Adsorption in Silica Zeolites: The Impact of Pore Size and Shape†', in *J. Phys. Chem. B*, 106, 33, 8367-8375. doi: <https://doi.org/10.1021/jp025895b>

Guo, Y., Zhang, H., Liu, Y. (2018) 'Desorption characteristics and kinetic parameters determination of molecular sieve by thermogravimetric analysis/differential thermogravimetric analysis technique', in *Adsorption Science & Technology*. doi: <https://doi.org/10.1177/10.1177%2F0263617418772665>

Halabi, M.H., de Croon, M.H.J.M., van der Schaaf, J., Cobden, P.D., Schouten, J.C., (2012) 'High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production', in *International Journal of Hydrogen Energy Volume 37*, Issue 5, Pages 4516-4525. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.003>.

Hanif, A., Dasgupta, S., Divekar, S., Arya, A., Garg, M. O., Nanoti, A. (2014) 'A study on high temperature CO₂ capture by improved hydrotalcite sorbents', in *Chemical Engineering Journal*, Volume 236, Pages 91-99. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.076>

Harlick, P. J. E. and Tezel, F. H. (2004) 'An experimental adsorbent screening study for CO₂ removal from N₂', in *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 76, Issues 1-3, Pages 71-79. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.07.035>

Harper, R. J., Stifel, G. R. and Anderson, R. B. (1969) 'Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite', in *Canadian Journal of Chemistry*. doi: <https://doi.org/10.1139/v69-770>

Hasegawa, Y., Watanabe, K., Kusakabe, K. and Morooka, S. (2001) 'The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations', in *Separation and Purification Technology*, Volumes 22-23, Pages 319-325. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00154-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00154-4)

Hauchhum, L. and Mahanta, P. (2014) 'CO₂ capture onto zeolite 13X and zeolite 4A by pressure swing adsorption in a fixed bed', in *Applied Mechanics and Materials*, Trans Tech Publications Ltd, pp. 1456-1460. doi: [10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.1456](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.592-594.1456).

Hay, R. L. and Sheppard, R. A. (2018) '6. Occurrence of Zeolites in Sedimentary Rocks: An Overview', in *Natural Zeolites*. De Gruyter, pp. 217-234. doi: [10.1515/9781501509117-008](https://doi.org/10.1515/9781501509117-008).

Hayhurst, D. T. (1980) 'GAS ADSORPTION BY SOME NATURAL ZEOLITES', in *Chem. Eng. Commun.*, Volume 4, Issue 6. doi: <https://doi.org/10.1080/00986448008935944>

Hem, S. L., White, J. L., Buehler, J. D., Lubber, J. R., Grim, W. M., Lipka, E. A. (1982) 'Evaluation of antacid suspensions containing aluminum hydroxide and magnesium hydroxide', in *American Journal of Hospital Pharmacy*, Volume 39, Issue 11, Pages 1925-1930. doi: <https://doi.org/10.1093/ajhp/39.11.1925>

Hepburn, C., Adlen, E., Beddington, J., Carter, E. A., Fuss, S., Dowell, N. M., Minx, J. C., Smith, P. and Williams, C. K. (2019) 'The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal', in *Nature*. doi: [10.1038/s41586-019-1681-6](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1681-6).

Hernández-Huesca, R., Díaz, L. and Aguilar-Armenta, G. (1999) 'Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites', in *Separation and Purification Technology*. doi: [10.1016/S1383-5866\(98\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(98)00094-X).

Hu, X., Mangano, E., Friedrich, D., Ahn, H., Brandani, S., (2014) 'Diffusion mechanism of CO₂ in 13X zeolite beads', in *Adsorption*, 20, 121-135. doi: [10.1007/s10450-013-9554-z](https://doi.org/10.1007/s10450-013-9554-z)

Huang, M. and Kaliaguine, S. (1992) 'Zeolite basicity characterized by pyrrole chemisorption: an infrared study', in *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* doi: <https://doi.org/10.1039/FT9928800751>

Huften, J. R., Mayorga, S., Sircar, S. (2004) 'Sorption-enhanced reaction process for hydrogen production', in *AIChE JOURNAL*. doi: <https://doi.org/10.1002/aic.690450205>

Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005) 'Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash', in *Journal of Hazardous Materials*, Volume 127, Issues 1-3, Pages 89-101. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.027>

Hutson, N. D., Speakman, S. A., and Payzant, E. A. (2004) 'Structural Effects on the High Temperature Adsorption of CO₂ on a Synthetic Hydrotalcite', in *Chemistry of Materials*, 16, 21, 4135-4143. doi: <https://doi.org/10.1021/cm040060u>

Hutson, N. D., Attwood, B. C. (2008) 'High temperature adsorption of CO₂ on various hydrotalcite-like compounds', in *Adsorption*, 14, 781-789. doi: <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9085-6>

IEA (2019) IEA webstore. 'CO₂ Emissions from Fuel Combustion 2019 Highlights', in *IEA*. Available at: <https://webstore.iea.org/download/direct/4036>.

IEA (2020) IEA webstore. 'Global Energy Review 2020', in *IEA*. Available at: <https://webstore.iea.org/download/direct/2995>.

Inglezakis, V. J. and Zorpas, A. A. (2012) *Handbook of natural zeolites, Handbook of Natural Zeolites*. doi: 10.2174/97816080526151120101.

IZA, Commission on Natural Zeolite. Available at: <http://www.iza-online.org/natural/default.htm>

Jacobs, P. A., van Cauwelaert, F. H. and Vansant, E. F. (1973) 'Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 2.—Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on \times zeolites exchanged with mono- and bi-valent ions', in *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 69, 2130-2139. doi: <https://doi.org/10.1039/F19736902130>

Jahanbakhsh, S., Kabore, K. P., Fravallo, P., Letellier, A., Fairbrother, J. M. (2015) 'Impact of medicated feed along with clay mineral supplementation on *Escherichia coli* resistance to antimicrobial agents in pigs after weaning in field conditions', in *Research in Veterinary Science*, 102. doi: 10.1016/j.rvsc.2015.07.014.

Jha, B. and Singh, D. N. (2016) 'Fly Ash Zeolites', *Springer*. Available at: <https://www.hugendubel.info/annotstream/2244009748923/PDF/Jha-Bhagwanjee/Fly-Ash-Zeolites.pdf>

Jaramillo, E. and Chandross, M. (2004) 'Adsorption of Small Molecules in LTA Zeolites. 1. NH₃, CO₂, and H₂O in Zeolite 4A', in *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (52), 20155-20159. doi: 10.1021/jp048078f

Jiang, Z., Xiao, T., Kuznetsov, V. L. and Edwards, P. P. (2010) 'Turning carbon dioxide into fuel', in *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. doi: 10.1098/rsta.2010.0119.

Kacem, M., Pellerano, M. and Delebarre, A. (2015) 'Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances', in *Fuel Processing Technology*. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.04.032.

Karousos, D. S., Sapalidis, A. A., Kouvelos, E. P., Romanos, G. E. and Kanellopoulos, N. K. (2016) 'A study on natural clinoptilolite for CO₂/N₂ gas separation', in *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. doi: 10.1080/01496395.2015.1085880.

Katoh, M., Yoshikawa, T., Katayama, K. and Tomida, T. (2000) 'Adsorption Characteristics of Ion-Exchanged ZSM-5 Zeolites for CO₂/N₂ Mixtures', in *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 226, Issue 1, Pages 145-150. doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6795>

Kennedy, D. A., Mujčin, M., Abou-Zeid, C., Tezel, F. H. (2019) 'Cation exchange modification of clinoptilolite -thermodynamic effects on adsorption separations of carbon dioxide, methane, and nitrogen', in *Microporous and Mesoporous Materials*. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.08.035.

Khelifa, A., Derrich, Z. and Bengueddach, A. (1999) 'Sorption of carbon dioxide by zeolite X exchanged with Zn²⁺ and Cu²⁺', in *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 32, Issues 1-2, Pages 199-209. doi: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00107-9](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00107-9)

Khelifa, A., Hasnaoui, A., Derriche, Z. and Bengueddach, A. (2001) 'Adsorption de CO₂ par des zeolithes X echangees par des cations bivalents', in *Annales de Chimie Science des Matériaux*, Volume 26, Issue 2, Pages 55-66. doi: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0151910701800465>

Kongnoo, A., Tontisirin, S., Worathanakul, P., Phalakornkule, C. (2017) 'Surface characteristics and CO₂ adsorption capacities of acid-activated zeolite 13X prepared from palm oil mill fly ash', in *Fuel*. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.087>

Kyowa Chem. Ind. Co. (1985), *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 60 06,619; CA. 102, 226,039f.

Lackner, K. S. (2010) 'Chapter 1. Comparative Impacts of Fossil Fuels and Alternative Energy Sources', in *Carbon Capture*. doi: 10.1039/9781847559715-00001.

Laspéras, M., Cambon, H., Brunel, D., Rodriguez, I. and Geneste, P. (1996) 'Cesium oxide encapsulation in faujasite zeolites effect of framework composition on the nature and basicity of intrazeolitic species', in *Microporous Materials*, 7(2-3). doi: 10.1016/0927-6513(96)00028-4.

Lee, J. S., Kim, J. H., Kim, J. T., Suh, J.K., Lee, J. M. and Lee, C. H. (2002) 'Adsorption Equilibria of CO₂ on Zeolite 13X and Zeolite X/Activated Carbon Composite', in *J. Chem. Eng. Data*, 47, 5, 1237-1242. doi: <https://doi.org/10.1021/je020050e>

Lee, K.B., Verdooren, A., Caram, H.S., Sircar, S. (2007a) 'Chemisorption of carbon dioxide on potassium-carbonate-promoted hydrotalcite', in *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 308, Issue 1, Pages 30-39. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.011>

Lee, K.B., Beaver, M.G., Caram, H.S., Sircar, S. (2007b) 'Reversible chemisorption of carbon dioxide: simultaneous production of fuel-cell grade H₂ and compressed CO₂ from synthesis gas', in *Adsorption*, volume 13, pages385-397. doi: <https://doi.org/10.1007/s10450-007-9018-4>

Lee, K. M., Lim, Y. H. and Jo, Y. M. (2012) 'Evaluation of moisture effect on low-level CO₂ adsorption by ion-exchanged zeolite', in *Environmental Technology*, 33:1, 77-84. doi: 10.1080/09593330.2011.551837

Lee, J., Hong, U. G., Hwang, S., Youn, M. H. and Song, I. K. (2013) 'Catalytic cracking of C₅ raffinate to light olefins over lanthanum-containing phosphorous-modified porous ZSM-5: Effect of lanthanum content', in *Fuel Processing Technology*, Volume 109, Pages 189-195. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.017>

Leon, M., Diaz, E., Bennici, S., Vega, A., Ordonez, S., Auroux, A. (2010) 'Adsorption of CO₂ on Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides: Sorption Mechanisms and Consequences for Adsorption Irreversibility', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 8, 3663-3671. doi: <https://doi.org/10.1021/ie902072a>

Leung, D. Y. C., Caramanna, G. and Maroto-Valer, M. M. (2014) 'An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies', in *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.

Li, G., Xiao, P., Webley, P., Zhang, J., Singh, R., Marshall, M. (2008) 'Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X', in *Adsorption*, 14, 415–422. doi: 10.1007/s10450-007-9100-y

Li, Y., Li, L. and Yu, J. (2017) 'Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry', in *Chem.* doi: 10.1016/j.chempr.2017.10.009.

Linke S. (1985), *German Patent DE 3.346.943*.

Lion Corp. (1985) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP*, 60 99,257; C.A. 103, 183,562x.

Lu, A. H. and Hao, G. P. (2013) 'Porous materials for carbon dioxide capture', in *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section A*. doi: 10.1039/c3ic90003g.

Lucas, A., Uguina, M.A., Coviln, I., Rodriguez, L. (1992) 'Synthesis of 13X zeolite from calcined kaolins and sodium silicate for use in detergents', in *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 31, 2134-2140. doi: <https://doi.org/10.1021/ie00009a010>

Manasse, E. (1915) *Atti Sot. Toscanu SC. Nat., Proc. Verb.*, 24, 92.

Manzi-Nshuti, C., Wang, D., Hossenlopp, J. M., Wilkie, C. A. (2008) 'Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly (methyl methacrylate)', in *J. Mater. Chem.*, 18, pp. 3091-3102. doi: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/jm/b802553c/unauth#!divAbstract>

Mao, G., Tsuji, M., Tamaura, Y. (1993) 'Synthesis and CO₂ Adsorption Features of a Hydrotalcite-Like Compound of the Mg²⁺-Al³⁺-Fe(CN)₆⁴⁻ System with High Layer-Charge Density', in *Clays and Clay Minerals*, volume 41, pages 731-737. doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1993.0410612>

Maqsood, K., Mullick, A., Ali, A., Kargupta, K. and Ganguly, S. (2014) 'Cryogenic carbon dioxide separation from natural gas: A review based on conventional and novel emerging technologies', in *Reviews in Chemical Engineering*, 30(5). doi: 10.1515/revce-2014-0009.

Marco-Lozar, J. P., Kunowsky, M., Suarez-Garcia, F., Linares-Solano, A. (2014) 'Sorbent design for CO₂ capture under different flue gas conditions', in *Carbon*, 72, pp. 125–134. doi: 10.1016/j.carbon.2014.01.064.

Marler, B. and Gies, H. (2017) 'Natural and synthetic zeolites', in *Highlights in Applied Mineralogy*. doi: 10.1515/9783110497342-003.

Martínez, C. and Corma, A. (2013) 'Zeolites', in *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*. doi: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00506-4.

Mascolo, G., and Marino, O. (1980) 'Discrimination between synthetic Mg,Al double hydroxides and related carbonate phases', in *Thermochimica Acta*, Volume 35, Issue 1, Pages 93-98. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)85026-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)85026-X)

Mastinu, A., Kumar, A., Maccarinelli, G., Bonini, S. A., Premoli, M., Aria, F., Gianoncelli, A. and Memo, M. (2019) 'Zeolite clinoptilolite: Therapeutic virtues of an ancient mineral', in *Molecules*. doi: 10.3390/molecules24081517.

Mayorga, S. G., Weigel, S. J., Gaffney, T. R., Brzozowski, J.R. (2001), *US Patent No.* 6,280, 503 B1.

McCusker, L. B. and Baerlocher, C. (2001) 'Chapter 3 Zeolite structures', in *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 37-67. doi: 10.1016/s0167-2991(01)80244-5.

Mendes, A. M. M., Costa, C. A. V., Rodrigues, A. E. (2001) 'Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results: Part I: isothermal operation', in *Separation and Purification Technology*, Elsevier, Volume 24, Issues 1–2, Pages 173-188. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00227-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00227-6)

Mersmann, A. (2000) 'Adsorption', in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.b03_09

Miyata, S. (1975) 'The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties—I: the Systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$, $Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-$, $Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ and $Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-$ ', in *Clays and Clay Minerals*. 23, 369–375. doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230508>

Miyata, S. (1977), *Kagaku Gijyutsushi MOL*, 15(10), 32 and 15(3), 31.

Miyata, S. (1981), *Eur. Patent* 40,634, to Kyowa Chem. Ind Co.

Miyata, S. (1983) 'Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds', in *Clays and Clay Minerals*, 31, 305-311. doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>

Miyata, S. (1985a), *Eur. Patent* 152,010, to Kyowa Chem. Ind. Co.

Miyata, S. (1985b), *US Patent* 4,514,389, to Kyowa Chem. Ind.

Montanari, T. and Busca, G. (2008a) 'On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation', in *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier, Volume 46, Issue 1, Pages 45-51. doi: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2007.09.001>

Montanari, T., Salla, I., Busca, G. (2008b) 'Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: An IR investigation', in *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, Volume 109, Issues 1–3, Pages 216-222. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.045>

Montanari, T., Sisani, M., Nocchetti, M., Vivani, R., Concepcion Herrera Delgado, M., Ramis, G., Busca, G., Costantino, U. (2010) 'Zinc-aluminum hydrotalcites as precursors of basic catalysts: preparation, characterization and study of the activation of methanol', in *Catal. Today*, 152, pp. 104-109. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.09.012>

Montanari, T., Finocchio, E., Salvatore, E., Garuti, G., Giordano, A., Pistarino, C., Guido, B. (2011) 'CO₂ separation and landfill biogas upgrading: A comparison of 4A and 13X zeolite adsorbents', in *Energy*, Volume 36, Issue 1, Pages 314-319. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.038>

Moore, P. B. (1971) 'Wermlandite, a new mineral from Långban, Sweden', in *Lithos*, Volume 4, Issue 3, Pages 213-217. doi: [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(71\)90001-6](https://doi.org/10.1016/0024-4937(71)90001-6)

Moutsatsou, A., Stamatakis, E., Hatzitzotzia, K., Protonotarios, V. (2006) 'The utilization of Ca-rich and Ca–Si-rich fly ashes in zeolites production', in *Fuel*, Elsevier, Volume 85, Issues 5–6, Pages 657-663. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.008>

Mukherjee, A., Okolie, J. A., Abdelrasoul, A., Niu, C. and Dalai, A. K. (2019) 'Review of post-combustion carbon dioxide capture technologies using activated carbon', in *Journal of Environmental Sciences (China)*. doi: 10.1016/j.jes.2019.03.014.

Mumpton, F. A. (2019) 'Natural zeolites', in *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*. De Gruyter, pp. 1–18. doi: 10.1111/j.1477-8947.1989.tb00324.x.

Naims, H. (2016) 'Economics of carbon dioxide capture and utilization—a supply and demand perspective', in *Environmental Science and Pollution Research*, 23(22). doi: 10.1007/s11356-016-6810-2.

Nakatsuka, T., Kawasaki, H., Yamashita, S., Kohjiya, S. (1979) 'The Polymerization of β -Propiolactone by Calcined Synthetic Hydrotalcite', in *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.52, No.8, 2449-2450. doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.2449>

Nobuhara, Y., Takeuchi, K., and Okabe, S. (1985) 'Effects of Various Agents on Prednisolone-Induced Gastric Lesions in Rats', in *The Japanese Journal of Pharmacology*. doi: <https://doi.org/10.1254/jjp.38.219>

Nobuo, M., and Masaru, Y. (1986), *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP*, 60 260,512 (1985); C.A. 104, 156,000b.

Nyambo, C., Songtipya, P., Manias, E., Jimenez-Gasco, M. M., Wilkie, C. A. (2008) 'Effect of MgAl-layered double hydroxide exchanged with linear alkyl carboxylates on fire-retardancy of PMMA and PS', in *J. Mater. Chem.*, 18, pp. 4827-4838. doi: <https://doi.org/10.1039/B806531D>

Oliveira, E. L. G., Grande, C. A., Rodrigues, A. E. (2008) 'CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures', in *Sep. Purif. Technol.*, 62, pp. 137-147. doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.01.011>

Osmanlioglu, A. E. (2006) 'Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey', in *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier, 137(1), pp. 332-335. doi: [10.1016/j.jhazmat.2006.02.013](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.013).

Othman, M.R., Rasid, N.M. and Fernando, W.J.N. (2006a) 'Effects of thermal treatment on the micro-structures of co-precipitated and sol-gel synthesized (Mg-Al) hydrotalcites', in *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 93, Issues 1-3, Pages 23-28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.02.007>

Othman, M. R., Rasid, N. M. and Fernando, W. J. N. (2006b) 'Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption', in *Chemical Engineering Science*, Volume 61, Issue 5, Pages 1555-1560. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.09.011>

Othman, M. R., Helwani, Z., Martunus, Fernando, W. J. N. (2009) 'Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review', in *Appl. Organomet. Chem.*, 23, 335-346. doi: <https://doi.org/10.1002/aoc.1517>

Ojha, K., Pradhan, N.C., Samanta, A.N. (2004) 'Zeolite from fly ash: synthesis and characterization', in *Bulletin of Materials Science*, 27, 555-564. doi: [10.1007/BF02707285](https://doi.org/10.1007/BF02707285)

Ozdemir, O., Baktir, G., and Ekinici, A. C. (1986), *Acta Pharm. Turcicu*, 28, 83.

Pabalan, R. T. and Bertetti, F. P. (2001) 'Cation-exchange properties of natural zeolites', in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45(1), pp. 453-517. doi: [10.2138/rmg.2001.45.14](https://doi.org/10.2138/rmg.2001.45.14).

Pakseresht, S., Kazemeini, M. and Akbarnejad, M. M. (2002) 'Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus', in *Separation and Purification Technology*, Volume 28, Issue 1, Pages 53-60. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00012-6)

Palencia-Aguilar, C. I. (2015) 'Sustainable Agriculture in Mining Regions for Aggregate Production', in *Procedia Engineering*. doi: [10.1016/j.proeng.2015.06.103](https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.06.103).

Pálinkó, I. *et al.* (2013) 'Zeolites', in *Springer Handbook of Nanomaterials*. doi: [10.1007/978-3-642-20595-8_22](https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8_22).

Patel, H. A., Byun, J. and Yavuz, C. T. (2017) 'Carbon Dioxide Capture Adsorbents: Chemistry and Methods', in *ChemSusChem*. doi: 10.1002/cssc.201601545.

Parlamento europeo (2018) 'Economia circolare', in *Priorità*. Available at: <https://www.europarl.europa.eu/news/it/headlines/priorities/economicircularare>

Pavelić, S. K., Medica, J. S., Gumbarević, D., Filošević, A., Pržulj, N. and Pavelić, K. (2018) 'Critical review on zeolite clinoptilolite safety and medical applications in vivo', in *Frontiers in Pharmacology*. doi: 10.3389/fphar.2018.01350.

Pawlaczyk, J., Kokot, Z., Rafińska, A. (1985) 'In vitro study of the antipeptic activity of antacid preparations', in *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 42(2):153-158. PMID: 3936340 Available at: <https://europepmc.org/article/med/3936340>

Pelsmakers, S. and Pelsmakers, S. (2019) 'Energy supply and demand', in *The Environmental Design Pocketbook*. RIBA Publishing, pp. 335–362. doi:10.4324/9780429347573-10.

Piumetti, Marco, and Russo, Nunzio. *Notes on Catalysis for Environment and Energy*. CLUT – Politecnico di Torino, 2017.

Puxley, D. C., Kitchener, I. J., Komodromos, C., and Parkins, N. D., in Poncelet, G., Grange, P., and Jacobs, P. A. (Editors) (1983), *Preparation of Catalysts III*, Elsevier, Amsterdam, p. 237.

Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J. and Wang, G. (2009) 'Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite', in *Desalination*. Elsevier, 243(1–3), pp. 286–292. doi: 10.1016/j.desal.2008.04.029.

Querol, X., Moreno, N., Umama, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., Plana, F. (2002) 'Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview', in *International Journal of Coal Geology*, Elsevier, Volume 50, Issues 1–4, Pages 413-423. doi: [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(02\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(02)00124-6)

Rabo, J. A. and Schoonover, M. W. (2001) 'Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis', in *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, Volume 222, Issues 1–2, 20 December 2001, Pages 261-275. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00840-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00840-7)

Reddy, M. K. R., Xu, Z. P., Lu, G. Q. M. and da Costa, J. C. D. (2006) 'Layered Double Hydroxides for CO₂ Capture: Structure Evolution and Regeneration', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 22, 7504-7509. doi: <https://doi.org/10.1021/ie060757k>

Reddy, M. K. R., Xu, Z. P., Lu, G. Q. M. and da Costa, J. C. D. (2008a) 'Effect of SO_x adsorption on layered double hydroxides for CO₂ capture', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 19, 7357-7360. doi: <https://doi.org/10.1021/ie8004226>

Reddy, M. K. R., Xu, Z. P., Lu, G. Q. M. and da Costa, J. C. D. (2008b) 'Influence of Water on High-Temperature CO₂ Capture Using Layered Double Hydroxide Derivatives', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 8, 2630-2635. doi: <https://doi.org/10.1021/ie0716060>

Regufe, M. J., Ribeiro, A. M., Ferreira, A. F. P., Rodrigues, A. (2019) 'CO₂ storage on zeolites and other adsorbents', in *Green Energy and Technology*, Springer, Singapore. doi: https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_13

Reichle, W. T., Yang, S. Y. and Everhardt, D. S. (1986) 'The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral', in *Journal of Catalysis*, Volume 101, Issue 2, Pages 352-359. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9)

Reichle, W. T. (1986) 'Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)', in *Solid State Ionics*, Volume 22, Issue 1, Pages 135-141. doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6)

Reijers, H. Th. J., Valster-Schiermeier, S. E. A., Cobden, P. D., Van Den Brink, R. W. (2006) 'Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 2522-2530. doi: <https://doi.org/10.1021/ie050563p>

Rinaldi, R. (2012) 'Le zeoliti e la loro presenza nell'ignimbrite di Orvieto-Bagnoregio', in *L'ignimbrite di Orvieto-Bagnoregio*, pp. 55–82.

Robson, H. (2001) 'Verified Synthesis of Zeolitic Materials' (2nd revised edition); Elsevier. Available at: [https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=nSNVDThj2DsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=H.+Robson,+Verified+Synthesis+of+Zeolitic+Materials+\(2nd+revised+edition\)%3B+Elsevier,+2001.&ots=SN7o9Dpi5V&sig=LsABHoW9DIH5OOb390JEfYdxRS8](https://books.google.it/books?hl=it&lr=&id=nSNVDThj2DsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=H.+Robson,+Verified+Synthesis+of+Zeolitic+Materials+(2nd+revised+edition)%3B+Elsevier,+2001.&ots=SN7o9Dpi5V&sig=LsABHoW9DIH5OOb390JEfYdxRS8)

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Llewellyn, P., and Maurin, G. (2014) 'Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications', 2nd edition. Academic Press, Oxford, UK, 630 pp.

Russo, N., Piumetti, M. and Fino, D. (2014) 'Photocatalytic Reduction of CO₂ into Fuels: A Short Review', in *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*. doi: 10.15379/2408-9834.2014.01.02.03.

Samios, S., Stubos, A. K., Papadopoulos, G. K., Kanellopoulos, N. K. and Rigas, F. (2000) 'The Structure of Adsorbed CO₂ in Slitlike Micropores at Low and High Temperature and the Resulting Micropore Size Distribution Based on GCMC Simulations', in *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 224, Issue 2, Pages 272-290. doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6683>

Sand, L. B. (1980) 'Zeolite Synthesis and Crystallization', in *Paper in Proceedings of the Fifth International Conference on Zeolites*, ed. by L. W. C. Rees (Naples, Italy, June 2-6, 1980). Available at: <http://www.rsync.iupac.org/publications/pac/1980/pdf/5209x2105.pdf>

Sato, T., Wakabayashi, T., and Shimada, M. (1986) *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25, 89. Available at: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/i300021a020?casa_token=CILQ7VgUL-YAAAAA:g6bMWouQg9VJFxB4ltN5FQev9A0eSuxAMbMh4ecVs5W0r73vtjk5YyO7Kqdyq1g1ZdVXFilKsBeEA

Sato, T., and Shimada, M. (1987), *Kagaku (Kyoto)*, 42, 708.

Sato, T., Fujita, H., Endo T., and Shimada, M. (1988) 'Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties', in *Reactivity of Solids*, Volume 5, Issues 2-3, Pages 219-228. doi: [https://doi.org/10.1016/0168-7336\(88\)80089-5](https://doi.org/10.1016/0168-7336(88)80089-5)

Sarkar, D. K. (2015) 'Fuels and Combustion', in *Thermal Power Plant*. Elsevier, pp. 91–137. doi: 10.1016/b978-0-12-801575-9.00003-2.

Schobert, H. (2013) *Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels*. doi: 10.1017/CBO9780511844188.

Selim, M. M., El Maksoud, I. H., Fouda, M. F. R. (2004) 'The role of iron species in Egyptian kaolin ore in the conversion of isopropanol over some zeolites prepared from the ore', in *Applied Catalysis A: General*, Elsevier, Volume 269, Issues 1–2, Pages 193-201. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.018>

van Selow, E. R., Cobden, P. D., Verbraeken, P. A., Hufton, J. R., van den Brink, R. W. (2009a) 'Carbon capture by sorption-enhanced water-gas shift reaction process using hydrotalcite-based material', in *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 4184-4193. doi: <https://doi.org/10.1021/ie801713a>

Singh, R., Reddy, M. K. R., Wilson, S., Joshi, K., da Costa, J. C. D. and Webley, P. (2009) 'High temperature materials for CO₂ capture', in *Energy Procedia*, Volume 1, Issue 1, February 2009, Pages 623-630. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.082>

Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. and Poston, J. A. (2001) 'Adsorption of CO₂ on molecular sieves and activated carbon', in *Energy and Fuels*. doi: 10.1021/ef000241s.

Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. (2003) 'Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites', in *Energy Fuels*, 17, 3, 571–576. doi: <https://doi.org/10.1021/ef0201351>

Siriwardane, R. V., Shen, M. S., Fisher, E. P. and Losch, J. (2005) 'Adsorption of CO₂ on zeolites at moderate temperatures', in *Energy and Fuels*. doi: <https://doi.org/10.1021/ef040059h>

Songolzadeh, M., Soleimani, M., Ravanchi, M. T. and Songolzadeh, R. (2014) 'Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions', in *The Scientific World Journal*, 2014. doi: 10.1155/2014/828131.

Spigarelli, B. P. and Kawatra, S. K. (2013) 'Opportunities and challenges in carbon dioxide capture', in *Journal of CO₂ Utilization*. Elsevier Ltd, pp. 69–87. doi: 10.1016/j.jcou.2013.03.002.

Takagaki, A., Iwatani, K., Nishimura, S., Ebitani, K. (2010) 'Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dialkyl carbonates using hydrotalcite as a reusable heterogeneous base catalyst', in *Green Chem.*, 12, pp. 578-581. doi: <https://doi.org/10.1039/B925404H>

Thommes, M. and Cychosz, K. (2014) 'Physical adsorption characterization of nanoporous materials: Progress and challenges', in *Adsorption*, 20, 233-250. doi: 10.1007/s10450-014-9606-z

Tin, P. S., Chung, T. S., Jiang, L. and Kulprathipanja, S. (2005) 'Carbon-zeolite composite membranes for gas separation', in *Carbon*, Volume 43, Issue 9, Pages 2025-2027. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.003>

Topham, S., Bazzanella, A., Schiebahn, S., Luhr, S., Zhao, L., Otto, A. and Stolten, D. (2014). 'Carbon Dioxide' in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi: 10.1002/14356007.a05_165.pub2.

Tosun, I. (2012) 'Ammonium removal from aqueous solutions by clinoptilolite: Determination of isotherm and thermodynamic parameters and comparison of kinetics by the double exponential model and conventional kinetic models', in *International Journal of Environmental Research and Public Health*. doi: 10.3390/ijerph9030970.

Tounsi, H., Mseddi, S., Djemel, S. (2009) 'Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap', in *Physics Procedia*. Volume 2, Issue 3, Pages 1065-1074. doi: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.064>

Triebe, R. W. and Tezel, F. H. (1995) 'Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves', in *Gas Separation and Purification*. doi: 10.1016/0950-4214(95)00017-6.

Tsuji, H., Yagi, F. and Hattori, H. (1991) 'Basic Sites on Alkali Ion-added Zeolite', in *Chem. Lett.*, Vol.20, No.11, 1881-1884. doi: <https://doi.org/10.1246/cl.1991.1881>

Tuckett, R. (2019) ‘Greenhouse gases’, in *Encyclopedia of Analytical Science*. Elsevier, pp. 362–372. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.14031-4.

Ueno, M., and Kuhota, H. (1987), *US Patent* 4,666,919.

UNFCCC. Conference of the Parties (COP) (2015) ‘Paris agreement 2015’, in *Adoption of the Paris Agreement. Proposal by the President*. doi: FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1.

United Nations (2015) ‘Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development’, *General Assembly*. Available at: https://www.un.org/ga/search/view_doc.asp?symbol=A/RES/70/1&Lang=E

United Nations (2020) ‘The Sustainable Development Goals Report’, *Reports*. Available at: <https://unstats.un.org/sdgs/report/2020/>

Walspurger, S., de Munck, S., Cobden, P. D., Haije, W. G., van den Brink, R. W., Safonova, O. V. (2011) ‘Correlation between structural rearrangement of hydrotalcite-type materials and CO₂ sorption processes under pre-combustion decarbonisation conditions’, in *Energy Procedia*, Volume 4, Pages 1162-1167. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.01.169>

Wang, Z. M., Arai, T., Kumagai, M. (1998) ‘Adsorption separation of low concentrations of CO₂ and NO₂ by synthetic zeolites’, in *Energy and Fuels*, Volume 12, Issue 6, Pages 1055-1060. doi: E0.1021/ef980109g

Wang, Y., Liu, S., Xu, Z., Han, T., Chuan, S. and Zhu, T. (2006) ‘Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite’, in *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.002.

Wang, J., Li, D., Yu, X., Zhang, M., Jing, X. (2010a) ‘Fabrication of layered double hydroxide spheres through urea hydrolysis and mechanisms involved in the formation’, in *Colloid Polym. Sci.*, 288, pp. 1411-1418. doi: <https://doi.org/10.1007/s00396-010-2271-1>

Wang, Q., Tay, H. H., Ng, D. J. W., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., Zhong, Z., Luo, J., Borgna, A. (2010b) ‘The effect of trivalent cations on the performance of Mg–M–CO₃ layered double hydroxides for high-temperature CO₂ capture’, in *ChemSusChem*, 3, pp. 965-973. doi: <https://doi.org/10.1002/cssc.201000099>

Wang, Q., Luo, J., Zhong, Z. and Borgna, A. (2011a) ‘CO₂ capture by solid adsorbents and their applications: Current status and new trends’, in *Energy and Environmental Science*. The Royal Society of Chemistry, pp. 42–55. doi: 10.1039/c0ee00064g.

Wang, Q., Wu, Z., Tay, H. H., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., Zhong, Z., Luo, J., Borgna, A. (2011b) ‘High temperature adsorption of CO₂ on Mg–Al hydrotalcite: effect of the charge compensating anions and the synthesis pH’, in *Catal. Today*, 164, pp. 198-203. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.042>

Wang, Q., Taya, H. H., Guo, Z., Chen, L., Liu, Y., Chang, J., Zhong, Z., Luo, J., Borgna, A. (2012) ‘Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity’, in *Applied Clay Science*, Volume 55, Pages 18-26. doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.024>

Wajima, T. and Ikegami, Y. (2009) ‘Synthesis of crystalline zeolite-13X from waste porcelain using alkali fusion’, in *Ceramics International*, 35, 2983–2986. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.03.014>

Ward, J. W. and Habgood, H. W. (1966) 'The Infrared Spectra of Carbon Dioxide Adsorbed on Zeolite X', in *J. Phys. Chem.*, 70, 4, 1178-1182. doi: <https://doi.org/10.1021/j100876a034>

White, M. G., Iretskii, A. V., Weigel, J. S., Chiang, R. L., Brzozowski, J. R. (2003) International Patent, No. WO2004/000440 A1.

Wilberforce, T., Baroutaji, A., Soudan, B., Al-Alami, A. H. and Olabi, A. G. (2019) 'Outlook of carbon capture technology and challenges', in *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V., 657, pp. 56–72. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.424.

Williams, C. D. (2018) 'Application of zeolites to environmental remediation', in *Urban Pollution: Science and Management*. Wiley, pp. 249–258. doi: 10.1002/9781119260493.ch19.

Wright, C. J., Windsor, C. G. and Puxley, D. C. (1982), *J. Carat.*, 78, 257.

Xu, G. *et al.* (2014) 'An improved CO₂ separation and purification system based on cryogenic separation and distillation theory', in *Energies*, 7(5). doi: 10.3390/en7053484.

Yang, J. and Kim, J. N. (2006) 'Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature', in *Korean Journal of Chemical Engineering*, volume 23, pages 77-80. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02705695>

Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E. and Wright, I. (2008) 'Progress in carbon dioxide separation and capture: A review', in *Journal of Environmental Sciences*, 20(1), pp. 14–27. doi: 10.1016/S1001-0742(08)60002-9.

Yong, Z. and Rodrigues, A. (2002) 'Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide', in *Energy Conversion and Management*, Volume 43, Issue 1, Pages 1865-1876. doi: [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00125-X](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00125-X)

Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E. (2001) 'Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTlcs) at High Temperatures', in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 1, 204-209. doi: <https://doi.org/10.1021/ie000238w>

Yong, Z., Mata, V., Rodrigues, A. E. (2002) 'Adsorption of carbon dioxide at high temperature—a review', in *Separation and Purification Technology*, Volume 26, Issues 2–3, Pages 195-205. doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00165-4)

Yucel, H., Ruthven, D. M. and Anderson, R. B. (1980) 'Diffusion of CO₂ in 4A and 5A zeolite crystals', in *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 74, Issue 1, Pages 186-195. doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90182-4](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90182-4)

Zanganeh, K. E., Shafeen, A. and Salvador, C. (2009) 'CO₂ Capture and Development of an Advanced Pilot-Scale Cryogenic Separation and Compression Unit', in *Energy Procedia*. doi: 10.1016/j.egypro.2009.01.035.

Zhang, Y., Lu, X. and Ji, X. (2019) 'Carbon Dioxide Capture', in *Deep Eutectic Solvents*. Wiley, pp. 297–319. doi: 10.1002/9783527818488.ch15.

Zhang, Z., Borhani, T. N. G. and El-Naas, M. H. (2018) 'Carbon Capture', in *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions*. Elsevier Inc., pp. 997–1016. doi: 10.1016/B978-0-12-813734-5.00056-1.

Zhao, H., Luo, X., Zhang, H., Sun, N., Wei, W. and Sun Y. (2018) 'Carbon-based adsorbents for post-combustion capture: a review', in *Greenhouse Gases: Science and Technology*. doi: 10.1002/ghg.1758.

Zhou, C., Alshameri, A., Yan, C., Qiu, X., Wang, H., Ma, Y. (2013) ‘Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan’s natural halloysite’, in *Journal of Porous Materials*, 20, 587–594. doi: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10934-012-9631-9>

11. Ringraziamenti

Vorrei dedicare alcune parole a tutte le persone che mi sono state accanto e che mi hanno aiutato in questo lungo periodo universitario.

Un primo sentito ringraziamento lo vorrei dedicare al professor Marco Piumetti, il quale è sempre stato gentile e disponibile nei miei confronti, e mi ha fatto sentire parte di un vero gruppo di ricerca universitario, un'esperienza che ho trovato molto interessante ed estremamente formativa. Vorrei ringraziare particolarmente Melodj Dosa, che mi è stata accanto durante tutto il periodo di attività sperimentale e di stesura della tesi, sempre pronta ad aiutarmi volentieri e a darmi consigli di cui ho fatto tesoro. Vorrei ringraziare anche: Elahe Davarpanah, la quale mi ha seguito nei miei primi giorni in laboratorio; Mara Arduino e Mirko Bellomo, con cui ho condiviso molti dei corsi seguiti al Politecnico e che mi sono stati di aiuto in tutti questi anni e anche durante il periodo della tesi; Giorgio Crepaldi e Clarissa Cocuzza, con cui ho condiviso l'attività sperimentale di laboratorio, confrontandoci sui nostri dubbi e aiutandoci a vicenda tutte le volte che fosse possibile. Un ringraziamento è doveroso farlo anche a tutte le persone che ho incontrato in laboratorio al Politecnico in questi mesi di attività sperimentale, persone con cui ho condiviso molte giornate e spesso mi sono state di supporto, sempre cordiali e disponibili in ogni momento.

Ci tengo a ringraziare Alessandro, Danilo, Lorenzo e tutte le persone con cui ho condiviso lavori di gruppo, tanto studio e l'ansia prima di ogni esame, e che mi hanno aiutato nel mio percorso universitario. Vorrei ringraziare Simone e Tommaso, i miei ex-coinquilini con cui ho condiviso il mio primo anno di vita universitaria da studente fuori sede.

Un sentito ringraziamento lo vorrei dedicare a tutti i miei amici che mi sono stati accanto in questo lungo periodo universitario. Vorrei ringraziare i fratelli Vittorio ed Emilio, Sara e Arianna, gli amici con cui ho condiviso molti bei momenti negli ultimi anni della mia vita da studente a Torino e con cui ho spesso condiviso il viaggio in treno da casa, rito della domenica sera che hanno sempre reso più piacevole. Un sentito ringraziamento lo dedico alla mia cara amica Francesca, sempre gentile e premurosa, la prima dei miei amici ad ottenere una laurea magistrale, mi ha mostrato un grande esempio di determinazione volta al raggiungimento dei propri obiettivi.

Il ringraziamento più grande e importante lo voglio dedicare alla mia famiglia. Vorrei ringraziare i miei nonni Maria e Luigi, sempre fieri di me in ogni momento della mia carriera universitaria, e i miei nonni Anna e Pasquale, che anche da lassù sono certo siano molto orgogliosi dei traguardi che sono riuscito a raggiungere. Vorrei ringraziare mio zio Roby, mia zia Daniela e mia cugina Asia, i quali mi hanno sempre supportato e si sono sempre interessati ai miei studi. Un grande ringraziamento lo vorrei dedicare a mio fratello Luca, la persona con cui ho condiviso tutta la mia vita e che mi ha aiutato molto durante tutto il mio percorso universitario, e che ha deciso di seguire le mie orme intraprendendo lo stesso percorso che io ho appena concluso. Infine, vorrei ringraziare le persone senza le quali non avrei mai raggiunto questo risultato, i miei genitori, Mery e Maurizio. Entrambi mi hanno sostenuto economicamente durante tutto il mio percorso accademico, non facendomi mai mancare nulla. Hanno sempre sostenuto le mie scelte e gli obiettivi che mi sono imposto, non rimproverandomi mai per i miei insuccessi ma spronandomi sempre a dare il massimo per dimostrare quanto realmente valessi. Questo traguardo è tanto mio quanto loro e spero di averli resi felici e orgogliosi.